

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de Lyon

pour obtenir

le Titre d'Ingénieur-Docteur

par

Yves TRAMBOUZE

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

Première Thèse — Etude de la Composition chimique, de la Structure et de la Texture de Catalyseurs Fischer en relation avec leur activité en synthèse.

Deuxième Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16 Mai 1950, devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTRE	Président
R. PARIS	} Examineurs
J. BERNARD	
J. COLONGE	

●

1950

N° D'ORDRE :

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

Le Titre d' Ingénieur-docteur

par

Yves TRAMBOUZE

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.

Assistant à la faculté des Sciences de Lyon

1^{re} THESE. - ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE, DE LA STRUCTURE ET DE LA TEXTURE
DE CATALYSEURS FISCHER EN RELATION AVEC LEUR ACTIVITE EN SYNTHESE.

2^e THESE. - PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

soutenues le 16 Mai 1950 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTE Président

R. PARIS(

J. BENARD(Examinateurs

J. COLONGE(

° ° °

19 50

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES

Doyen

M. DOUIN.

Assesseur

M. EYRAUD.

Doyen Honoraire.

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraires.

MM. VESSIOT

DULAC.

VANEY.

MEUNIER Louis.

MM. SIRE.

FROMAGEOT.

LOCQUIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie.

DOUIN, Botanique.

DEJARDIN, Physique.

SOLLAUD, Zoologie.

THIBAUD, Physique Atomique.

EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.

THORAL, Géologie.

DOEUVRE, Chimie Organique.

PRETTE, Chimie Industrielle.

KUHNER, Botanique.

COURTY, Chimie Physique.

CORDIER, Physiologie.

MALECOT, Mécanique Rationnelle.

PARIS, Chimie Minérale.

AUMERAS, Chimie.

DE LARAMBERGUE, Zoologie.

BERNARD, Physique.

BENARD, Chimie.

COLONGE, Chimie.



Maîtres de conférences et chargés de cours.

MM. MEUNIER Paul, Chimie Biologique.

GILIES, Botanique.

MOUSSA, Physique.

VIRET, Géologie.

MM. CHATELET, Mathématiques.

Mme. CHAIX, Chimie Biologique.

JANIN, Physique.

MENZER, Chimie Biologique.

Chargés de cours complémentaires.

MM. DUFAY, Astronomie et Physique Supérieure.

STRIFFLING, Météorologie.

PELIETIER, Géologie.

Mme. FIASSON, Zoologie.

MM. WAUTIER, Zoologie.

CARRIGUES, Botanique.

MESNARD, Physique.

MM.

PENNANEACH, Mathématiques.

GAUTHIER J., Chimie.

MAZENOT, Géologie.

GAUTHIER H., Géologie.

MURET, Botanique.

FIASSON, Zoologie.

Secrétaire.

M. ROUX.

A MON MAITRE

A mes PARENTS

A ma FEMME

A mon FILS

Nous prions Monsieur le Professeur PRETTE, Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon et du Laboratoire où nous avons travaillé, d'agréer l'expression de notre profonde gratitude pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et l'intérêt avec lequel il a suivi l'exécution de notre travail.

Nous sommes heureux d'adresser nos très vifs remerciements à Monsieur le Professeur BENARD qui a bien voulu mettre à notre disposition les techniques de son laboratoire pour nos études aux rayons X, et suivre de près nos interprétations.

Nous remercions également Monsieur l'Ingénieur Général DESMAROUX, Directeur du Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat ainsi que ses collaborateurs et, particulièrement Madame ESCARD-LONGUET avec laquelle nous avons eu de féconds échanges de vues.

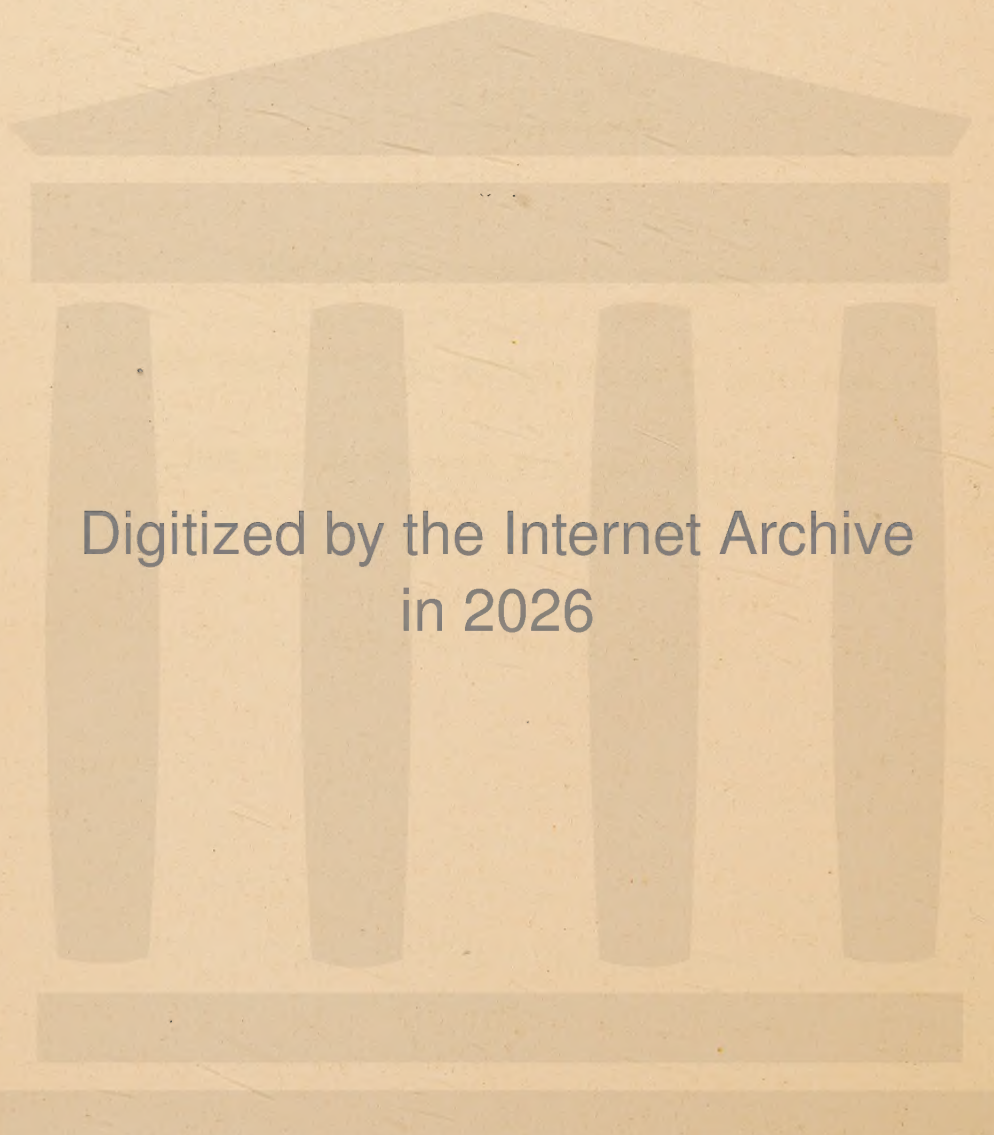
que Monsieur le Professeur COLONGE, Directeur-Adjoint de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon, et Monsieur le Professeur PARIS, qui ont bien voulu faire partie de notre jury, trouvent ici l'expression de notre sincère reconnaissance.

Nous tenons aussi à souligner l'aide précieuse qui nous fut apportée par tous nos camarades du Laboratoire de Chimie Industrielle de Lyon et tout particulièrement celle de Marcel PERRIN, Docteur de l'Université de Lyon, qui fut pour nous un collaborateur de tous les instants et qui, grâce à son expérience des techniques de préparation des catalyseurs et de leur essai en synthèse Fischer, nous permit de mener rapidement à bien la tâche que nous nous étions fixée.

Enfin, nous sommes profondément reconnaissants à Monsieur le Directeur et à Messieurs les Membres des Commissions du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée.

1^{re} THESE

ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE
DE LA STRUCTURE ET DE LA TEXTURE DE CATALYSEURS FISCHER
EN RELATION AVEC LEUR ACTIVITE EN SYNTHESE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552303_0010

INTRODUCTION

Historique de la préparation des catalyseurs Fischer.

L'effort de guerre allemand fut, dès 1916, fortement compromis par une carence en combustibles liquides telle que les chimistes durent se pencher sur l'étude des carburants de synthèse. La possession de riches gisements de houille et lignite orienta tout naturellement leurs recherches sur les procédés susceptibles de produire des hydrocarbures liquides à partir des combustibles solides et de leurs sous-produits.

Un quart de siècle auparavant, Sabatier et Senderens ⁽¹⁾ avaient réalisé la première synthèse catalytique d'hydrocarbures. Ces chercheurs, pionniers de la catalyse hétérogène, avaient obtenu du méthane et, en infime quantité, ses homologues supérieurs, en faisant passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur du nickel réduit.

La voie était ainsi ouverte aux chimistes allemands qui devaient, à partir de cette géniale expérience de laboratoire, créer la puissante industrie des carburants de synthèse.

En 1923 F. Fischer, qui dirigeait l'Institut de Recherches sur le charbon de Mulheim, et Tropsch, l'un de ses collaborateurs, publièrent leurs premiers travaux sur la synthèse d'hydrocarbures liquides à partir des éléments constitutifs du gaz à l'eau ⁽²⁾. Les résultats de ce mémoire et de ceux qui suivirent furent industrialisés dès 1934 par la Ruhr-Chemie A.G.

Ces auteurs reprirent les expériences de Sabatier et Senderens et cherchèrent à faire évoluer le processus catalytique vers la formation préférentielle des homologues supérieurs du méthane. Leurs travaux portèrent tout d'abord sur le choix d'une masse de contact appropriée. Le nickel et le cobalt réduits utilisés seuls ne conduisant qu'au méthane, Fischer et ses collaborateurs entreprirent l'étude systématique d'un grand nombre de mélanges employés comme catalyseurs afin de mettre au point une "recette" permettant d'obtenir un rendement maximum en hydrocarbures. Certaines considérations basées sur l'expérience, restreignant le champ de telles investigations. C'est ainsi que le métal actif fut choisi parmi les éléments de la triade du fer, les promoteurs parmi les oxydes de métaux polyvalents

tels l'alumine, la thorine, la magnésie, l'oxyde de zinc ou de manganèse, et le support fut toujours un matériau siliceux : gels de silice ou kieselguhr.

Les premiers catalyseurs expérimentés furent ceux à base de fer et d'oxyde de zinc ⁽³⁾ puis de cobalt réduit ⁽⁴⁾. L'étude empirique de ces masses de contact montra la nette supériorité de celles obtenues à partir de ce dernier métal.

Les catalyseurs au cobalt furent généralement adoptés. La "recette" employée pour les fabriquer est la suivante : on précipite par le carbonate de sodium ou de potassium un mélange de nitrates de cobalt, de thorium et de magnésium; à la gelée obtenue est ajoutée une suspension de kieselguhr; le mélange est alors porté à l'ébullition, lavé, séché, et réduit. La composition du catalyseur sec est sensiblement la suivante: Co 100, ThO₂ 5, MgO 8, kieselguhr 200. Un tel catalyseur employé à 190°C soit sous la pression atmosphérique, soit sous des pressions variant de 5 à 10 atmosphères, conduit à la formation d'un mélange de paraffines et d'oléfines, dont la composition en chacun de ces constituants varie selon la pression. (Fischer et Pichler *l.c.*).

Mais le cobalt est un métal cher, aussi les chercheurs allemands essayèrent-ils de lui substituer le nickel ⁽⁵⁾. Les catalyseurs préparés à partir de cet élément, selon des recettes voisines de celles employées pour les masses de contact au cobalt, révélèrent un certain nombre d'inconvénients. Tout d'abord, ils présentèrent une activité inférieure à celle des masses de contact au cobalt et la formation de nickel-carbonyl entraînait une perte sensible de métal (le cobalt-carbonyl n'existe pas au-dessous de 50 atm.). Enfin, ils s'avèrent posséder une grande facilité à former préférentiellement des hydrocarbures gazeux et l'étude des produits de réaction révéla une absence presque totale d'oléfines.

Ces inconvénients majeurs firent que les masses de contact au nickel ne furent pratiquement pas employées industriellement. Mais les catalyseurs au cobalt, comme ceux au nickel, présentent un grave défaut : ils ont une faible durée. Cela est dû à l'existence de trois phénomènes. Tout d'abord il se produit, sous l'action de CO, une carburation plus ou moins poussée du métal qui a pour résultat un "blocage" des centres actifs. D'autre part, l'échauffement considérable de certains points de la masse catalytique durant la synthèse entraîne un cracking des hydrocarbures formés accompagné d'un dépôt de carbone sur la surface. Enfin, au bout d'un certain temps de fonctionnement, le cataly-

seur se recouvre d'une couche de cire qui interdit aux réactifs l'accès de la surface. Signalons que ce dernier inconvénient est éliminé lorsque l'on opère sous pression, car les réactifs arrivent à diffuser à travers la couche d'hydrocarbures solides. Mais, en général, il faut procéder à de nombreuses régénérations. Celles-ci s'effectuent soit par des lavages avec un solvant, soit par un traitement à l'hydrogène à une température un peu supérieure à celle de la synthèse.

Les chimistes allemands recherchèrent alors un catalyseur plus résistant. Ils étudièrent plus spécialement les masses de contact au fer. Celles-ci présentent l'avantage d'avoir une plus longue durée que les catalyseurs précédents, car elles travaillent à des températures relativement élevées (240 et même 300°C) et toujours sous pression (5 à 20 atmosphères). D'autre part, le processus réactionnel diffère légèrement de celui observé avec les masses de contact au cobalt ou au nickel, car, si ces dernières éliminent l'oxygène sous forme d'eau, les catalyseurs au fer conduisent à la formation de gaz carbonique.

Les premiers catalyseurs au fer qui furent expérimentés étaient préparés par décomposition thermique de fer carbonyle puis réduction à 800, 850°C pendant 4 h. Les catalyseurs de la synthèse de l'ammoniac furent également utilisés, mais, depuis une dizaine d'années, deux "formules" seulement furent retenues: celle de la Ruhr Chemie Fe 100, Cu 5, CaO 10, kieselguhr 30, et celle du Kaiser Wilhelm Institute Fe 100, Cu 1, CO_2K_2 1. Ces masses de contact sont préparées par précipitation, selon des recettes voisines de celles employées pour les autres catalyseurs.

Lorsque, ces dernières années, fut mise au point la méthode du catalyseur "fluide", il fallut préparer des masses de contact présentant, outre une bonne activité, d'excellentes propriétés mécaniques. Plusieurs solutions furent proposées et, parmi celles-ci, l'emploi de catalyseurs à base d'oxyde de fer fondu semble donner les meilleurs résultats.

Enfin, dans le but d'obtenir une gamme plus variée de produits, les chimistes allemands mirent au point de nombreux catalyseurs autres que ceux déjà cités. C'est ainsi qu'ils employèrent des masses de contact au ruthénium qui conduisent sous des pressions de 100 à 200 atm. à des paraffines de poids moléculaire d'autant plus élevé que la pression est plus forte. Signalons cependant que de tels catalyseurs sont très sensibles aux poisons, particulièrement au soufre.

La préparation d'isoparaffines de synthèse a été réalisée à l'aide

des catalyseurs suivants : $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, ThO_2 , $\text{ThO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , ZnO et $\text{ThO}_2, \text{CeO}_2$ ou ZrO_2 à 450° sous 300 atmosphères.

Les chimistes allemands réussirent également à synthétiser des hydrocarbures aromatiques en envoyant le mélange de synthèse habituel ($\text{CO} + \text{H}_2$) sur des catalyseurs au chrome ou au molybdène à $470-500^\circ$ et sous 30 atmosphères.

Il faut cependant souligner que les rendements très limités de ces diverses synthèses font que ces procédés présentent plutôt un intérêt scientifique qu'industriel.

° ° °

Méthodes d'étude des catalyseurs

Outre le procédé empirique utilisé en Allemagne et qui consiste à expérimenter des milliers de catalyseurs dans lesquels on fait varier la teneur en leurs divers constituants ou tel détail du procédé d'élaboration, plusieurs méthodes d'investigations ont été mises au point depuis une vingtaine d'années. Ces méthodes ont pour but d'une part, l'étude de la composition, de la texture et de la structure des masses de contact, et d'autre part, la recherche du mode d'action des catalyseurs.

Méthodes d'étude de la composition des catalyseurs.

Le fait que les métaux actifs généralement employés comme catalyseurs furent tous ferromagnétiques, permit l'emploi d'une méthode simple : les mesures magnétiques.

De nombreux expérimentateurs utilisèrent cette méthode et, pour ne signaler que les travaux faits sur les catalyseurs Fischer, citons ceux de Michel et Bernier ⁽¹⁷⁾ sur les masses de contact au nickel, et ceux de Antheaume ⁽¹⁸⁾ et Chaudron, Michel, Le Clerc ⁽¹⁹⁾ sur des catalyseurs au fer.

Guichard mit au point, en 1925 ⁽²⁷⁾, la méthode des pesées continues en température linéairement croissante. Pendant longtemps, cette excellente méthode ne fut employée que par les métallurgistes et les minéralistes. Il fallut attendre que Prettre et ses collaborateurs entreprissent l'étude systématique d'un catalyseur Fischer pour que cette technique quantitative fut appliquée à l'examen de l'évolution des masses de contact ⁽²⁵⁾.

Méthodes d'étude de la structure et de la texture -

L'étude de la structure et de la texture des masses de contact devait obligatoirement amener les chercheurs à employer les techniques en usage parmi les cristallographes. Aussi, de nombreux expérimentateurs firent-ils appel à la diffraction des rayons X ou des électrons. Ces techniques se montrèrent extrêmement fécondes; elles permirent d'étudier aussi bien la structure de films d'adsorption ⁽²⁰⁾ que l'influence des conditions de préparation des catalyseurs sur leur activité ⁽²¹⁾. Enfin, la diffraction des rayons X permit à de Lange et Visser ⁽²²⁾ de mettre en évidence la présence de divers composés au sein des masses de contact.

Une méthode relativement récente fit appel à l'examen des catalyseurs au microscope électronique. Celle-ci permit à Anderson ⁽²³⁾ et à Pernoux ⁽²⁴⁾ de faire d'intéressantes constatations sur des kieselguhrs diversement traités, servant à la préparation des catalyseurs usuels.

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller ⁽¹²⁾ mirent définitivement au point une méthode permettant de mesurer la surface des solides poreux ou finement divisés par adsorption d'azote à -195°C . Les mesures de surface apparurent alors comme un nouveau moyen d'investigation mais il fallut bientôt se rendre à l'évidence que, si une telle méthode permettait de différencier les catalyseurs, elle n'autorise aucunement à tirer des conclusions quant à leur activité ultérieure en synthèse, cette dernière n'étant pas liée à l'aire totale des masses de contact. Cependant, quelques années auparavant, Brunauer et Emmett ⁽¹³⁾ avaient expérimenté une méthode d'adsorption comparée d'azote et d'oxyde de carbone sur des catalyseurs au fer de la synthèse de l'ammoniac. Celle-ci apparut très intéressante car elle permettait de déterminer l'aire de la portion de surface véritablement active. Anderson et ses collaborateurs ⁽¹⁴⁾ reprirent plus tard cette méthode et en tirèrent d'utiles conclusions sur la constitution des catalyseurs Fischer au cobalt.

Enfin, de telles mesures eurent le grand mérite de laisser prévoir l'existence de combinaisons entre les constituants des masses de contact, et d'être à la base d'une importante découverte sur laquelle nous aurons l'occasion d'insister plus longuement.

Méthodes d'étude du mode d'action des catalyseurs -

Depuis la découverte de la catalyse de contact on a cherché à expliquer le mécanisme des réactions catalytiques par l'adsorption. Cependant, une observa-

tion indiscutable semblait séparer ces deux phénomènes: l'activité est nulle aux basses températures alors que l'adsorption est maximum. Cette contradiction fut levée par Taylor (7) lorsqu'en 1931 il découvrit l'adsorption activée. Il est universellement reconnu aujourd'hui que la catalyse de contact est essentiellement due à un processus d'adsorption chimique et que l'évolution de celui-ci est liée à la nature de la masse de contact employée. De là à penser que des mesures d'adsorption pouvaient donner d'utiles renseignements sur les catalyseurs, il n'y avait qu'un pas qui fut rapidement franchi.

Taylor (8) fut le premier à essayer de caractériser une masse de contact par des mesures d'adsorption. Dans le même esprit, Prettre et Goepfert (9), puis Prettre, Eichner et Perrin (10) étudièrent les rapports entre le comportement d'un catalyseur en synthèse et sa plus ou moins grande faculté à adsorber l'hydrogène, puis le méthane, à la suite des travaux de Prettre (11) sur la consommation de ce gaz en synthèse Fischer.

En 1934, Hedvall (16) fut le premier à essayer de relier l'activité au magnétisme, et l'exaltation de l'activité du nickel réduit observée à partir du point de Curie porte désormais le nom d'effet Hedvall.

Signalons également l'emploi d'éléments radioactifs qui permit à Emmett et à ses collaborateurs de faire d'intéressantes expériences.

Ainsi, à la suite des travaux empiriques entrepris en Allemagne, un grand nombre de méthodes scientifiques apportèrent aux chercheurs les moyens nécessaires à la poursuite de leurs investigations. Si, encore aujourd'hui, nombre de problèmes n'ont pu encore être résolus, il est permis d'espérer qu'un emploi plus poussé, ou plus judicieux des méthodes actuellement connues ou de celles à venir, permettra d'arriver à une connaissance complète des catalyseurs et du processus de la synthèse Fischer.

° ° °

Historique de l'étude de la constitution et du mode d'action des catalyseurs

Lorsque à la suite des travaux de Sabatier, Fischer et ses collaborateurs découvrirent des masses de contact susceptibles de produire des hydrocarbures liquides, ces chercheurs, par des méthodes purement empiriques, essayèrent de définir les conditions optima de préparation de leurs catalyseurs.

Leur méthode consista à préparer un grand nombre de mélanges et à les essayer en synthèse. Ils mirent ainsi au point un certain nombre de formules types présentant, pour un métal actif et des conditions de fonctionnement donnés, un maximum d'activité.

Parmi les rares études scientifiques qu'ils publièrent, citons l'influence de l'origine du kieselguhr sur l'activité des catalyseurs, cette dernière étant définie par la valeur du taux de contraction et le rendement en hydrocarbures. Les résultats qu'ils obtinrent montrèrent que l'activité d'une masse de contact donnée varie dans le même sens que les aires des kieselguhrs employés. Cela fut d'ailleurs confirmé plus tard par Craxford (³⁸).

Malgré ces résultats prometteurs, les recherches ne furent pas poursuivies et les auteurs ne tirèrent d'autres conclusions que celles, pratiques, sur le choix du support permettant d'obtenir les meilleurs rendements en essence.

Signalons encore l'étude, par la même équipe de chercheurs, de l'action du cuivre sur la réduction des masses de contact, celle du lavage et de l'agent précipitant. Mais là encore, il ne s'est agi que de recherches empiriques et la seule conclusion importante de ces derniers travaux fut la démonstration expérimentale que seule la précipitation effectuée par les carbonates alcalins donnait de bons résultats.

La mise au point des nombreuses méthodes d'investigations que nous avons indiquées, permit aux chercheurs d'entreprendre l'étude rationnelle et systématique des catalyseurs Fischer.

Composition des catalyseurs -

La composition chimique et l'évolution des catalyseurs au cours des traitements d'élaboration ont été peu étudiées jusqu'à ce jour, bien que plusieurs méthodes indirectes aient souligné l'importance de ces facteurs.

L'emploi de la balance de Guichard permit à Perrin (²⁵) de souligner la complexité des évolutions subies par un catalyseur au cours du traitement thermique réducteur, complexité due au fait que, à la réduction, s'ajoute un certain nombre d'autres réactions telles que déshydratation, décarbonatation, formation de combinaisons, etc....

D'autre part, et nous aurons l'occasion de revenir sur ce point, de telles expériences mirent en évidence l'importance du mode de chauffage sur l'évolution des masses de contact.

Peu de résultats ont été publiés jusqu'ici en ce qui concerne l'étude thermomagnétique des catalyseurs Fischer. Michel et Bernier ⁽¹⁷⁾ sur des masses de contact au nickel, établirent que le métal devait se trouver sous un certain état de finesse. Ils mirent également en évidence l'existence d'une certaine liaison entre activité catalytique et point de Curie, se traduisant par un phénomène assez semblable à l'effet Hedvall.

Sur des catalyseurs au fer, Anthéaume ⁽¹⁸⁾ puis Chaudron, Michel et Leclerc ⁽¹⁹⁾ étudièrent l'influence de la présence de cuivre qui a pour effet d'abaisser la température minimum de réduction, et celle de l'état cristallin de l'oxyde de fer sur l'activité. Ces chercheurs étudièrent également l'influence du lavage en incorporant des quantités variables de carbonate de potassium (agent précipitant) à une masse de contact parfaitement lavée. Ils remarquèrent que la présence de carbonate exaltait l'activité au bout d'un certain temps de fonctionnement et attribuèrent ce phénomène à la transformation de la magnétite en sesquioxyde de fer cubique (Fe_2O_3) stabilisé par K_2O .

La diffraction des rayons X fut utilisée par différents auteurs. Citons les travaux de Hofer et de ses collaborateurs ⁽²¹⁾ sur l'influence de l'anion du sel ferrique dans les catalyseurs au fer, et ceux de de Lange et Visser ⁽²²⁾, puis de Craxford ⁽³⁸⁾ sur la présence, dans les masses de contact sur kieselguhr, d'hydrosilicates de nickel ou de cobalt.

Texture des catalyseurs -

La mise au point de la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) pour les mesures de surface des corps poreux ou finement divisés, fit progresser considérablement la connaissance de la texture des masses de contact. Les recherches de Brunauer et Emmett ⁽¹³⁾ sur des catalyseurs au fer de la synthèse de l'ammoniac, ouvrait en effet une voie qui semblait devoir se montrer féconde. Ces chercheurs, par des mesures d'adsorption à l'azote et à l'oxyde de carbone, montrèrent qu'il n'y avait aucune corrélation entre la surface totale et la surface active. Ils mirent également en évidence la nécessité des promoteurs qui, s'ils diminuent considérablement l'aire de la surface active (10% au lieu de 100%) augmentent l'activité d'une façon sensible. Anderson et ses collaborateurs ⁽¹⁴⁾ appliquèrent cette méthode aux catalyseurs Fischer à base de cobalt et montrèrent qu'un peu plus de la moitié seulement de la surface était susceptible d'adsorber chimiquement l'oxyde de carbone et, partant, d'être active. D'autre part, ils mirent en évidence les aires considérables développées par le "complexe" résul-

tant de la précipitation des nitrates métalliques par les carbonates alcalins. Mais le gel obtenu étant composé en grande partie de carbonates basiques, décomposés lors du traitement thermique réducteur, la surface de ce complexe ne peut caractériser directement l'aire finale du catalyseur et, à priori, la surface active.

Signalons également les récents travaux de Teichner ⁽³⁹⁾ sur les variations de surface spécifique de kieselguhrs diversement traités et d'un catalyseur aux divers stades de son élaboration. Ces travaux sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir, mirent une fois de plus en évidence l'influence des supports ainsi que des conditions de préparation des masses de contact sur leur activité en synthèse.

Enfin, les mesures de surface permirent à de Lange et Visser ⁽²²⁾ sur un catalyseur d'hydrogénation nickel-kieselguhr, puis à Craxford ⁽³⁸⁾ sur des masses de contact Fischer au cobalt, de prévoir la possibilité d'interaction entre support et métal actif, et de déceler la présence d'hydrosilicates, fruits de cette action.

Signalons à ce propos que, par une série d'examen au microscope électronique, Pernoux ⁽²⁴⁾ décela la présence, sur un kieselguhr brut et singulièrement sur un support traité aux acides, de silice floconneuse, réactive, qui serait responsable de la formation des silicates.

Etudes et hypothèses sur le mode d'action des catalyseurs -

Si les premiers travaux furent effectués sur des catalyseurs industriels, nombre de chercheurs pensèrent que l'étude de l'évolution subie par des masses de contact plus simples permettrait d'obtenir d'utiles renseignements sur certaines réactions qui se produisent au sein des catalyseurs complexes utilisés.

Nous examinerons tout d'abord les résultats obtenus avec des masses de contact simples, particulièrement avec le nickel réduit le plus souvent étudié. Nous verrons ensuite comment ces résultats peuvent se comparer à ceux obtenus directement avec les catalyseurs de la synthèse Fischer.

C'est évidemment à Sabatier ⁽¹⁻²⁸⁾ que l'on doit la première hypothèse sur le mode d'action du nickel réduit. Pour ce chercheur, les propriétés hydrogénantes de ce métal devraient être attribuées à la formation intermédiaire d'hydrure de nickel. Mais, aucune preuve décisive n'a été apportée en faveur de ce mécanisme, si tant est qu'il existe une différence fondamentale entre un tel composé et le complexe activé $(Ni-H)^*$ résultant de l'adsorption chimique.

Il fallut attendre un quart de siècle pour qu'un savant russe, Balandin (29) émit une seconde hypothèse qui devait se révéler extrêmement féconde. Pour cet auteur, l'activité du nickel serait due à la présence de "centres actifs" constitués par des assemblages réguliers d'atomes possédant un arrangement tel qu'ils auraient la forme et les dimensions des molécules adsorbées préférentiellement sur la surface. Autrement dit, entre les centres actifs et les molécules adsorbées il y aurait des relations identiques à celles de l'isomorphisme.

C'est aux japonais Okamoto et Horiuti (30) que l'on doit la première confirmation de cette hypothèse. Ces auteurs démontrèrent que le nickel possède un maximum d'activité hydrogénante pour le plan cristallin 110 et que ce maximum est atteint pour une surface parfaitement cristallisée. Plus tard Coppi (31), puis Beeck et ses collaborateurs (32) arrivèrent aux mêmes conclusions.

Mais la plus belle série d'expériences fut réalisée par Twigg et Rideal (33) en 1940. Ces auteurs, en étudiant la réaction d'échange entre l'éthylène et le deutérium sur du nickel réduit, conclurent à la fixation de l'éthylène sur le catalyseur. Cela supposait que ce gaz pouvait s'adapter sur la surface et, par tant, que les dimensions de la molécule d'éthylène étaient dans un certain rapport avec celles du réseau cristallin du nickel. Les résultats de leurs travaux montrèrent que cet hydrocarbure ne pouvait s'adsorber que sur deux atomes éloignés de 2,48 Å; or, pour le plan 110, cette distance est de 2,49 Å. Par contre, sur le plan 111, les molécules buttent les unes sur les autres et l'adsorption est incomplète.

Devant une telle confirmation de ses idées, Balandin reprit ses recherches et, par l'étude des facteurs stéréochimiques de divers complexes activés (34) confirma parfaitement les résultats de Twigg et Rideal.

Taylor, sur des catalyseurs Fischer, admet également la présence de centres actifs

Ces centres sont, d'après cet auteur, responsables d'une adsorption dissociante qui serait à l'origine de la formation de radicaux libres sur la surface catalytique. Ces radicaux se souderaient ultérieurement pour former des chaînes hydrocarbonées plus ou moins longues.

C'est à ce même chercheur (7) que l'on doit le premier essai d'étude systématique du mode d'action des catalyseurs Fischer. Indépendamment de Balandin, ce chercheur admit la présence, sur les masses de contact, de centres actifs, mais pour lui, ceux-ci étaient dus à un assemblage irrégulier d'atomes, à une imperfection cristalline. Des mesures d'adsorption le conduisirent également

à mettre en évidence l'hétérogénéité des surfaces catalytiques. Ce fait fut d'ailleurs pleinement confirmé par les travaux de Prettre et Goepfert ⁽⁹⁾, et de Troesch ⁽¹⁵⁾.

Taylor et ses collaborateurs ⁽³⁵⁾, admettant l'hypothèse d'une adsorption dissociante en radicaux libres lors du processus catalytique, mirent au point une méthode simple permettant de caractériser les catalyseurs. Celle-ci repose sur l'aptitude de toute surface active à réaliser le cracking non hydrogénant de l'éthane selon la réaction:



Cette méthode reprise par Goepfert ⁽³⁶⁾ sur des masses de contact étudiées par Perrin ⁽³⁷⁾ au point de vue activité, montra une nette relation entre la faculté d'adsorption et le comportement en synthèse des catalyseurs.

D'après Fischer, le processus qui conduit à la production d'hydrocarbures à partir du mélange $\text{CO} + \text{H}_2$, serait dû à la formation intermédiaire d'un carbure métallique. Craxford ⁽⁴²⁾ entreprit une étude systématique tendant à démontrer la réalité de cette hypothèse. Un certain nombre de faits semblait confirmer ce mécanisme. Tout d'abord, les trois métaux actifs Fe, Ni, Co, donnent, dès 200°C, des carbures sous l'action de l'oxyde de carbone. Ceux-ci sont réductibles par l'hydrogène avec formation de méthane. Or, dans la synthèse, et vers cette température, le métal est en présence à la fois d'oxyde de carbone et d'hydrogène; Craxford admit donc la possibilité des deux réactions simultanées suivantes :



D'autre part, lorsqu'on traite par HCl ⁽⁴⁾ un catalyseur usé, il se dégage des hydrocarbures.

Pour Craxford, la "période de démarrage" observée sur tous les catalyseurs Fischer, période pendant laquelle il ne se forme que du méthane, serait due à la présence de nombreux atomes métalliques très hydrogénants. Le nombre de ceux-ci diminuerait lentement par suite de la carburation, et le catalyseur, devenant moins hydrogénant, formerait des chaînes hydrocarbonées de plus en plus longues selon la réaction (2).

Une telle théorie n'a pas réuni tous les suffrages et l'auteur lui-même a dû la réviser.

En effet, Perrin démontra ⁽⁴⁴⁾ que l'on pouvait considérablement diminuer et même supprimer la période de démarrage en modifiant simplement la valeur d'un paramètre cinétique: température, concentration ou débit. Toutefois, avant de rejeter la première hypothèse de Craxford, il entreprit une série d'expériences destinées à mettre en valeur l'influence du carbure si celle-ci était réelle. Pour cela, il carbura, après réduction, divers catalyseurs par CO pur ou dilué d'azote puis, au bout d'un certain temps, il envoya le mélange de synthèse. Les résultats obtenus montrent qu'un catalyseur partiellement ou totalement carburé est pratiquement inactif. Hofer ⁽⁵⁸⁾ arriva aux mêmes résultats. D'autre part, Emmett et ses collaborateurs ⁽⁴⁵⁾ rejetèrent définitivement cette hypothèse en travaillant sur des catalyseurs au cobalt, avec de l'oxyde de carbone obtenu à partir de C^{14} . Ces auteurs carburèrent le catalyseur avec du CO marqué et recherchèrent le traceur dans les produits de synthèse. Ils n'en trouvèrent pratiquement point ce qui démontre péremptoirement que le carbure ne joue aucun rôle dans le processus catalytique.

Craxford émit alors une nouvelle hypothèse que l'on peut ainsi résumer: CO s'adsorbe sur un Co métallique et l'oxygène est éliminé par réaction avec un CO voisin, ce qui donne naissance à du carbone adsorbé chimiquement. Signalons à ce propos, que les travaux de Troesch ⁽⁴⁶⁾ et de Michel ⁽⁴⁷⁾ montrent qu'il y a insertion de carbone dans la maille cristalline du nickel. L'hydrogène réagit ensuite en réduisant le carbone adsorbé en radicaux CH_2- . Si la surface catalytique est telle que peu de H adsorbés soient présents, les CH_2- se polymérisent pour former des hydrocarbures. Si, au contraire, la surface est telle qu'il y ait une forte concentration en H ads., les CH_2- sont réduits en CH_4 avant d'avoir la possibilité de se polymériser.

Cette hypothèse est extrêmement séduisante et nous verrons, dans l'un des derniers chapitres de notre travail, comment, à la lumière de nos résultats, nous pensons pouvoir relier ce mécanisme aux idées de Twigg et Rideal.

Bien que la plupart des études théoriques effectuées sur la synthèse Fischer aient été faites sur des catalyseurs au fer ou au cobalt, nous n'avons abordé le présent travail que sur des masses de contact au nickel pour des raisons purement matérielles. Cependant, l'analogie qui existe entre les divers catalyseurs d'une part, entre le nickel et le cobalt d'autre part, permet, dans une certaine mesure, d'extrapoler nos résultats en tenant cependant compte du fait que les catalyseurs au nickel sont industriellement moins satisfaisants.

Notre mémoire se divise en deux parties principales. Dans la première, nous avons mis en évidence, par différentes méthodes, les composés qui prennent naissance tout au long de la préparation d'un catalyseur, ainsi que l'influence de certains facteurs sur la formation de ces derniers; dans une deuxième partie, nous avons recherché quelle était l'activité spécifique de chacune des combinaisons décelées. Enfin, dans notre conclusion, nous essayons de dégager le mode d'action de nos catalyseurs en nous basant sur les relations mises en évidence entre leur activité, leur structure et leur composition chimique.

Première Partie

CONSTITUTION des CATALYSEURS au NICKEL

Chapitre Premier

ETUDE CHIMIQUE DES CATALYSEURS

Il est actuellement reconnu que l'activité d'une masse de contact dépend, au premier chef, de la nature et des proportions relatives de ses divers composants : constituant actif, promoteurs et support. Cependant, nous avons vu que peu d'études systématiques ont été entreprises dans ce domaine. Parmi celles-ci, les travaux de de Lange et Visser méritent d'être rappelés car ils sont à la base de toutes les recherches sur la chimie des catalyseurs et, partant, de nos propres travaux.

Ces auteurs ont étudié ⁽²²⁾ un catalyseur d'hydrogénation obtenu en précipitant de l'hydroxyde de nickel dans une suspension de kieselguhr. Jusqu'alors, une telle masse de contact était considérée comme étant formée, avant réduction, d'oxyde de nickel extrêmement dispersé sur le support. Cependant, un certain nombre de considérations amenèrent de Lange et Visser à rejeter une représentation aussi simpliste, bien que généralement admise depuis un demi-siècle. Ces considérations sont de trois sortes.

1.- Dans un catalyseur tel que celui étudié, l'oxyde de nickel ne se réduit bien qu'à 500° (en l'absence de kieselguhr, la réduction a lieu vers 300-350°), mais il est actif alors que l'oxyde de nickel pur réduit dans les mêmes conditions ne présente qu'une très faible activité.

2.- La surface du catalyseur non réduit, mesurée selon la méthode de B.E.T. après chauffage à la température de réduction dans un courant d'azote, est beaucoup plus grande que ne le laisse prévoir la surface des composants. C'est ainsi que Visser et van Oort trouvèrent les résultats suivants :

kieselguhr	10 m ² /g
NiO (provenant de Ni (OH) ₂)	30 —
NiO sur kieselguhr (20% en poids de Ni)	270 —

3.- Les diagrammes de diffraction des rayons X sur le catalyseur non réduit, ne contiennent pas les raies de l'hydroxyde de nickel, ni celles de l'oxyde, non plus d'ailleurs que les raies de sels basiques ou de l'agent précipitant. De Lange et Visser furent donc amenés à conclure que le nickel était combiné à la silice du support.

Cependant, les diagrammes de diffraction des rayons X ne donnent pas les raies du silicate normal de nickel SiO_4Ni_2 , mais des raies larges et floues. Quelques années auparavant, Strese et Hofmann (40) avaient décrit un hydrosilicate de magnésium se formant spontanément à partir de ses éléments, et présentant un diagramme de diffraction extrêmement voisin de celui obtenu par de Lange et Visser. Ces derniers conclurent donc à la formation, dans leur catalyseur, d'un hydrosilicate de nickel et ce, avec d'autant plus de sûreté, que le diamètre des ions nickel et magnésium est le même, ce qui rend l'interpolation de ces chercheurs parfaitement légitime. Soulignons à ce propos que Feitknecht et Berger (41) ont réussi à préparer un tel silicate par chauffage de l'hydroxyde de nickel en tube de pyrex scellé.

L'hydrosilicate de nickel ainsi obtenu présente une structure lamellaire, les feuilletés étant constitués de couches tétraédriques de SiO_4 et de couches de $\text{Ni}(\text{OH})_2$; ces différentes couches sont alternativement empilées les unes sur les autres formant ainsi un "sandwich". Une telle structure expliquerait parfaitement, d'après de Lange et Visser, le développement considérable de l'aire du catalyseur.

Cependant, cette importante découverte concernait un catalyseur d'hydrogénation relativement simple, aussi Craxford (38), partant des mêmes considérations, reprit-il ces recherches sur les catalyseurs au cobalt de la synthèse Fischer. Cette étude confirma pleinement les résultats de de Lange et Visser, car Craxford put mettre en évidence la formation, lors du chauffage de ses masses de contact, d'un hydrosilicate de cobalt.

La similitude des conditions de préparation des diverses masses de contact de la synthèse Fischer, nous permettait de penser que nos catalyseurs au nickel renfermaient également un silicate et, probablement, d'autres composés

dûs aux combinaisons des diverses individualités présentes. Parmi ceux-ci, il était permis de prévoir la présence d'un hydroaluminat de nickel. En effet, Mme Longuet-Escard ⁽²⁶⁾ a pu synthétiser ce composé par simple mélange des deux hydroxydes, et nous allons voir que nous sommes placés dans des conditions favorables à une telle combinaison lors de la préparation de nos catalyseurs.

Préparation des catalyseurs au nickel.

100 g. de nitrate de nickel, 20 g. de nitrate de manganèse et 15 g. de nitrate d'aluminium sont dissous dans 480 cm³ d'eau distillée. On ajoute 24 g. de kieselguhr et les ions métalliques sont alors précipités par 120 cm³ d'une solution contenant 84 g. de carbonate de potassium. La bouillie ainsi obtenue est portée à l'ébullition pendant une dizaine de minutes puis filtrée sur bûchner. Le gâteau recueilli est lavé huit fois de suite par décantation dans 600 cm³ d'eau distillée.

Le précipité lavé est alors séché à l'étuve à 110° le plus rapidement possible. Il faut maintenir un courant d'air afin de hâter la dessiccation; sans cette précaution, le catalyseur prend une teinte brune, et il se révèle ensuite totalement inactif en synthèse.

Enfin, la masse de contact obtenue ainsi à l'état pulvérulent est passillée, concassée en graines de la grosseur d'un pois, puis portée à 450°C dans un courant d'hydrogène où elle est maintenue pendant une douzaine d'heures. Elle contient alors de 26 à 30% de nickel.

Le kieselguhr employé, d'origine américaine, est un produit sélectionné et non calciné, appelé Filter Cel par la firme productrice. Nous lui faisons subir le traitement d'épuration suivant: à 500 g. environ, on ajoute un litre d'acide chlorhydrique pur 22°B, et l'on évapore à sec; on traite de la même manière par un litre d'acide nitrique pur 36°B, puis on lave à l'eau distillée jusqu'à disparition des anions dans le filtrat.

Cette préparation est celle qui est habituellement employée dans notre laboratoire mais, pour certaines études, nous avons apporté quelques modifications que nous signalerons en temps opportun.

Un tel mode opératoire souligne la complexité de nos catalyseurs, complexité due tout autant au grand nombre de facteurs qui interviennent qu'aux diverses possibilités de formation de combinaisons.

Par conséquent, les catalyseurs Fischer qui furent longtemps considérés comme un simple dépôt d'hydroxydes sur un support, pourraient contenir en plus du kieselguhr les composés suivants :

- hydroxydes métalliques
- carbonates basiques
- oxydes métalliques
- hydrosilicate
- hydroaluminate

sans compter des réactifs non complètement éliminés.

L'étude chimique des catalyseurs nécessite donc l'emploi d'une méthode de séparation des divers composés présents. Dans ces derniers, nous dosons le nickel et l'exprimons par rapport au nickel total égalé à cent. Un tel procédé, s'il ne donne pas le pourcentage réel des diverses combinaisons, représente assez bien le catalyseur puisqu'en fin de compte, c'est la répartition du métal actif qui importe.

Dans les travaux qui suivent, nous avons volontairement négligé le manganèse, dont le rôle promoteur, très mal défini, nécessiterait à lui seul une longue étude qu'il serait d'ailleurs souhaitable d'entreprendre. De plus, ce métal est utilisé en faible quantité et sa présence ne semble pas influencer nettement l'activité de nos catalyseurs.

Techniques Expérimentales

Méthode de séparation.-

La première difficulté rencontrée a été de trouver des solvants ou réactifs capables de dissoudre ou décomposer sélectivement chacune des combinaisons dont la présence est envisagée. Pour cela, nous avons dû tout d'abord les synthétiser. C'est ainsi que nous avons préparé, outre l'hydroxyde et les carbonates basiques de nickel, un hydroaluminate et un hydrosilicate selon les méthodes indiquées dans la littérature (l.c.). Nous avons ensuite essayé diverses méthodes de séparation, et nous sommes finalement arrêtés à la suivante :

- Les carbonates basiques et l'hydroxyde sont solubilisés dans l'ammoniaque concentrée.
- L'oxyde de nickel est mis en solution par le mélange ammoniaque-chlorure d'ammonium

-L'hydroaluminate est aisément décomposé par l'acide nitrique concentré.

-L'hydrosilicate résiste au traitement acide (cela a été confirmé par Visser (comm.pers.) qui, à la suite de notre étude, a synthétisé et analysé divers silicates) mais il peut être solubilisé par fusion alcaline.

Le nickel total est obtenu soit par attaque nitrique si le catalyseur n'a pas été porté à une température supérieure à 200°C, soit par fusion alcaline lorsqu'après certains traitements thermiques le silicate est apparu.

A chaque étape de la séparation, nous nous trouvons en présence d'une substance extrêmement divisée (kieselguhr), aussi est-il très difficile d'extraire les dernières traces de nickel. D'autre part, nous avons remarqué que si l'hydroxyde de nickel fraîchement précipité est aisément soluble dans l'ammoniaque, il n'en est pas de même lorsqu'il a été séché (et non déshydraté) ou qu'il a été préparé depuis plus de 24 h. Tout cela fait que la technique expérimentale est longue et laborieuse.

On traite environ 0,5 g. de catalyseur finement broyé par 50 cm³ d'une solution concentrée (10 M) d'ammoniaque; on agite pendant 3 h. à l'aide d'un agitateur mécanique, laisse décantier, filtre et on reprend par une solution 4 M de chlorure d'ammonium. On opère comme précédemment et répète les mêmes opérations alternées jusqu'à ce qu'une goutte de filtrat ne se colore plus par la diméthylglyoxime: 6 à 7 opérations sont généralement nécessaires. Les filtrations ayant été effectuées sur un ballon jaugé de 500 cm³ on complète au trait de jauge en versant de l'eau distillée sur le filtre contenant tout le résidu de l'attaque.

Sur une deuxième portion de catalyseur d'environ 0,2 g., placée dans une capsule de platine, on fait agir 25 cm³ d'acide nitrique à 36°Bé, puis on évapore à sec. On reprend par de l'eau légèrement acidifiée jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un résidu blanchâtre (kieselguhr) et l'on alcalinise fortement par l'ammoniaque pour précipiter l'alumine et l'hydroxyde de manganèse (il n'est d'ailleurs pas utile que la séparation soit complète). On agite pendant 3 h., laisse décantier, filtre et remet en suspension dans l'eau distillée. On répète l'opération jusqu'à ce que le filtrat ne contienne plus d'ions Ni⁺⁺. Comme précédemment, le filtrat est recueilli dans un ballon jaugé de 500 cm³ et l'on ajuste au trait de jauge.

Enfin, une troisième portion est soumise à une fusion alcaline, reprise par HCl, alcalinisée et traitée comme précédemment.

Dosage du nickel.

Ayant à faire de nombreux dosages en série, nous avons adopté l'élégante méthode mise au point il y a un quart de siècle par Heyrovsky ⁽⁶⁾: la polarographie. L'appareil que nous avons employé et dont le schéma est donné dans la figure 1, est un polarographe Heyrovsky, fabriqué par la firme américaine "Sargent and Co". Les polarogrammes sont enregistrés photographiquement. La figure 2 donne la reproduction de l'un d'entre eux.

Il est nécessaire d'employer un électrolyte de support pour que soit valable la formule d'Ilkovic dont la forme simplifiée est :

$$I_d = K C$$

où I_d est le courant de diffusion exprimé en microampères et que l'on détermine sur le polarogramme, K une constante dépendant de l'appareil pour une température donnée et C la concentration en millimoles par litre.

Dans notre cas, le support le plus commode était évidemment, le mélange ammoniacque-chlorure d'ammonium. D'autre part, pour supprimer le maximum des courbes polarographiques, particulièrement gênant dans le cas du nickel, nous avons employé la gélatine. L'électrolyte de support que nous avons adopté est donc le suivant: ammoniacque N, chlorure d'ammonium N/2, et 0,02% de gélatine. Dans ces conditions, le potentiel de demi-vague de l'ion Ni^{++} se situe à -1,02 v. par rapport à l'électrode normale au calomel. Dans le cas d'un support constitué par du chlorure de baryum N/10 et que nous avons également employé, ce potentiel est de -0,9 v. Pour éliminer l'oxygène qui nous aurait donné une vague gênante, nous avons fait barboter de l'azote pur dans la cuve après avoir préalablement saturé ce gaz d'électrolyte de support. Afin de ne pas concentrer la solution à analyser, une certaine pression d'azote (quelques centimètres d'eau) est maintenue pendant toute la durée de l'analyse; le schéma de la figure 1 indique les dispositifs employés.

Afin de déterminer la constante K pour chacun des supports, nous avons opéré de la façon suivante: dans la cuve polarographique, thermostatisée à 25°C, on place 4 cm³ du support puis 1 cm³ d'une solution de nitrate de nickel dosée gravimétriquement par la diméthylglyoxime. La valeur de I_d trouvée, C étant connu permet de calculer la constante K . Pour plus de précision, on opère avec des solutions de nitrate de nickel de diverses concentrations; la pente de la droite tracée en fonction de I_d , compte tenu du courant résiduel, et de la concentration, donne une valeur de K exacte à $\pm 0,5\%$ près. Afin d'être certain que nos

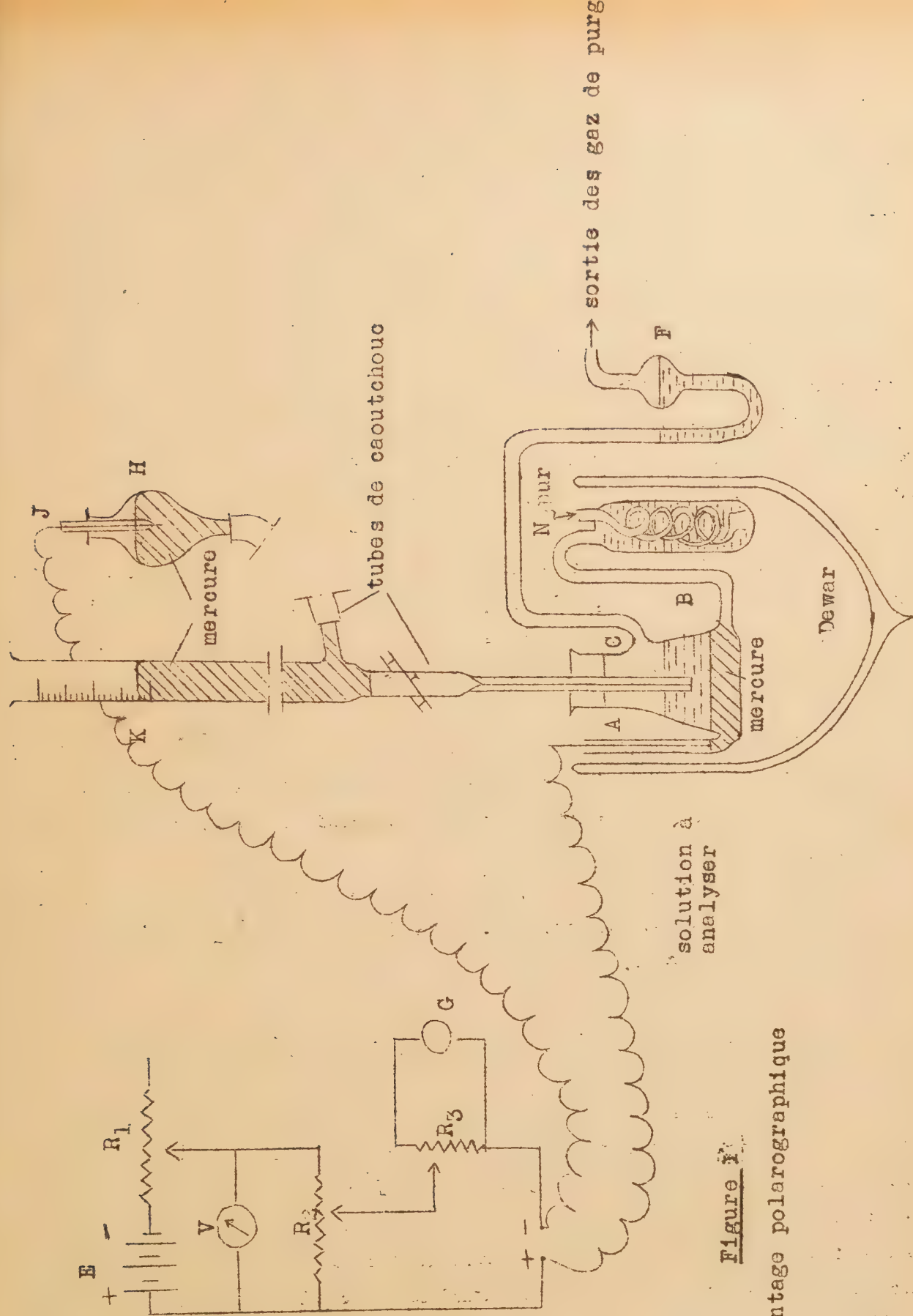


Figure 1

Schéma du montage polarographique

résultats ne soient pas faussés par les variations de certaines caractéristiques de l'appareillage (temps de chute des gouttes, pression au-dessus de la cathode, etc...), nous avons fréquemment effectué des vérifications à l'aide d'une ou deux solutions de titre connu. Celles-ci, faites tout au long d'une dizaine de mois, ne se sont d'ailleurs pas montrées inutiles, bien que les variations observées n'aient pas dépassé $\pm 1\%$ des valeurs déterminées primitivement.

Pour le dosage des diverses solutions provenant des extractions, nous avons opéré comme pour l'étalonnage, mais en remplaçant la solution de titre connu, par 1 cm³ prélevé dans chacun des trois ballons de 500 cm³. La figure 2 montre un de nos polarogrammes dans lequel chacune des courbes a été obtenue à partir d'un même poids de catalyseur. Ce polarogramme montre, d'une façon très nette, la différence de teneur en nickel de chacune des extractions.

L'extraction ammoniacale donne le pourcentage A de nickel contenu sous forme de carbonates basiques, d'hydroxyde et d'oxyde. Nous n'avons pas jugé utile de séparer ces diverses combinaisons car celles-ci se transforment toutes à peu près complètement en NiO, lorsque le catalyseur est porté à la température de réduction.

L'attaque nitrique permet de connaître le pourcentage B de nickel qui est vraisemblablement combiné sous forme d'aluminate, et que l'on détermine par différence entre le nickel extrait à l'acide et celui dissout par le mélange ammoniacal.

Enfin, la différence entre le résultat obtenu par fusion alcaline et celui déterminé après attaque nitrique, donne le pourcentage C de nickel combiné sous forme d'hydrosilicate.

Evolution de la composition chimique au cours de l'élaboration

La méthode de séparation et de dosage ayant été mise au point sur des composés synthétiques susceptibles de se former dans le catalyseur, il fallait d'une part démontrer que ces combinaisons étaient réellement présentes dans nos masses de contact et d'autre part préciser à quel stade de l'élaboration elles prenaient naissance et comment elles évoluaient tout au long de la préparation. Pour cela, nous avons prélevé des échantillons de catalyseur à chaque stade de son élaboration. Les traitements thermiques étant suivis à la balance de Guichard, nous avons pu, connaissant la perte de poids, exprimer les résultats des

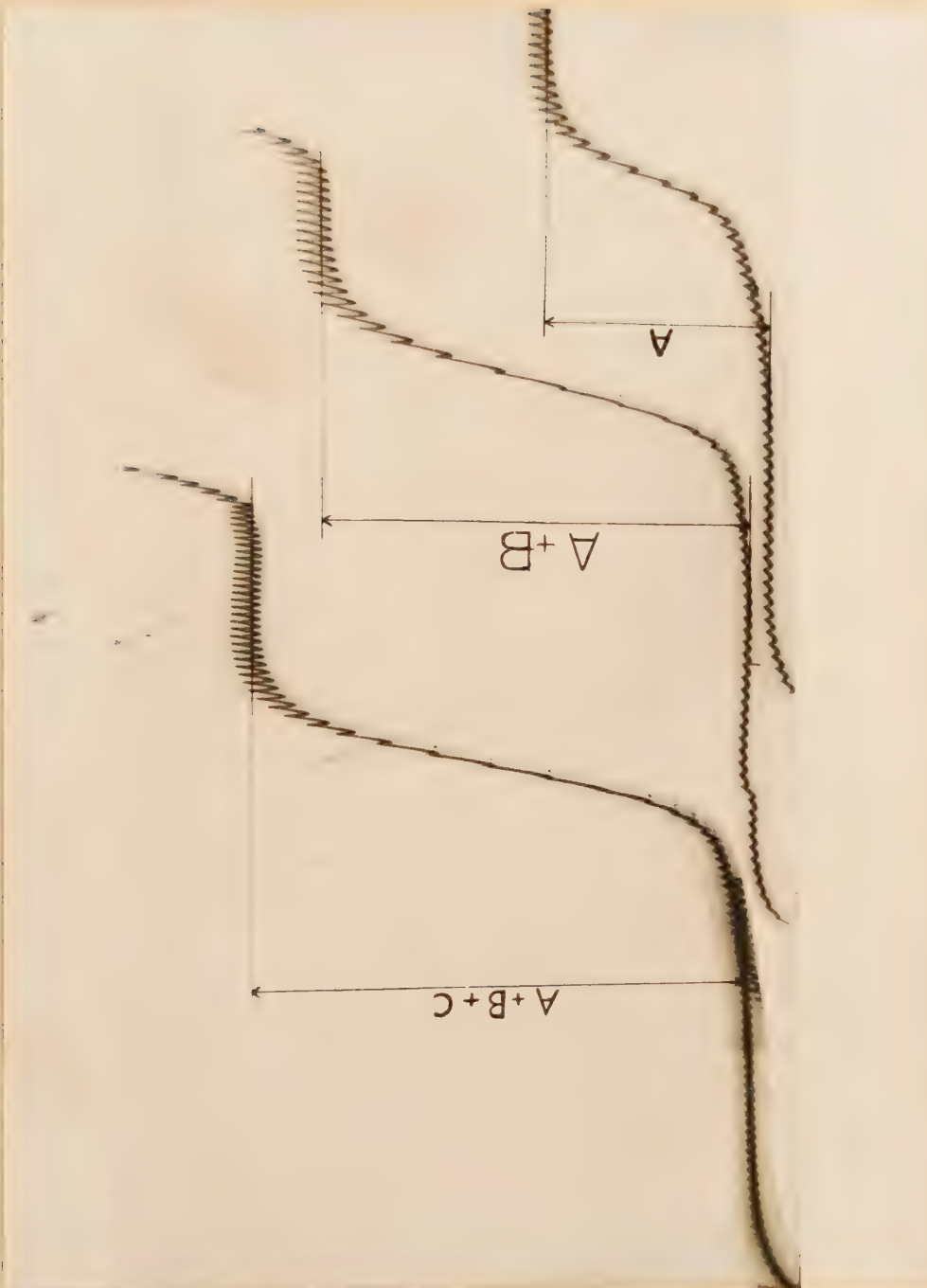


Figure 2

dosages en fonction du nickel total contenu dans le catalyseur sec, étant bien entendu que le séchage s'effectue toujours dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I. Ils sont exprimés par rapport au nickel total égalé à 100.

L'examen de ce tableau montre qu'il suffit de porter le précipité à l'ébullition pour qu'une partie du nickel ne soit plus soluble dans l'ammoniaque. D'après les considérations précédentes, il semble bien que l'ébullition provoque la formation d'un aluminat. A ce stade de la préparation, nous serions en présence d'un composé de formule : $\text{Al}_2\text{O}_3, 8 \text{NiO}, n \text{H}_2\text{O}$. La grande quantité de nickel combinée à une seule molécule d'alumine n'a rien d'extraordinaire, puisque Mme Longuet-Escard (l.c.) a pu synthétiser des aluminates contenant jusqu'à 15 NiO pour 1 Al_2O_3 .

Le séchage à 110° comme la désorption sous vide à 150° ne font apparaître aucun changement, tout au moins en ce qui concerne la composition pondérale. Il est pourtant certain qu'un départ d'eau plus ou moins accentué a pu modifier la structure du catalyseur.

A 220° apparaît un déficit assez important dans l'attaque nitrique, déficit qui ne peut s'expliquer que par l'apparition d'un nouveau composé du nickel plus résistant que l'aluminat aux agents chimiques. Une élévation de la température augmente la teneur de notre masse de contact en cette combinaison et celle-ci n'est solubilisée que par fusion alcaline. D'après ce qui précède, cette combinaison ne peut être qu'un hydrosilicate de nickel.

Ainsi, la méthode que nous avons employée, nous a permis de mettre pour la première fois en évidence, dans les catalyseurs Fischer au nickel, la présence d'aluminat et de silicate de nickel. Nous verrons dans le chapitre suivant, comment nous avons pu confirmer définitivement ces résultats.

Perrin (l.c.) étudiant la perte de poids du même catalyseur en fonction du temps à diverses températures, a observé à 220° un phénomène particulier. Alors qu'aux températures inférieures ou supérieures il obtenait assez rapidement un poids constant, à 220° l'évolution était très lente et ne se terminait qu'après un chauffage d'au moins une cinquantaine d'heures. Aussi avons-nous jugé intéressant d'analyser le catalyseur après l'avoir maintenu 48 h. à cette température dans un courant d'azote.

Les résultats obtenus montrent qu'au terme d'un chauffage prolongé, la teneur en carbonates et celle en hydrosilicate diminuent alors que celle en alu-

TABLEAU I

Répartition du nickel dans ses divers états de combinaison au cours de l'élaboration

Opération précédant l'analyse	A	B	C
Précipitation à froid	100 %	-	-
Ebullition du précipité	63	37 %	-
Séchage à l'étuve	63	37	-
Désorption sous vide à 150° jusqu'à poids constant	63	37	-
Chauffage durant 2 h. à 220° dans un courant d'azote	59	13	28 %
Chauffage à 320° jusqu'à poids constant en courant d'azote	18	46	36
Chauffage à 450° jusqu'à poids constant en courant d'azote	16	40	44
Chauffage durant 48 h. à 220° dans un courant d'azote	33	59	8
Chauffage à 450° après le traitement précédent	20,5	59,5	20

A : nickel sous forme d'hydroxyde, de carbonates basiques ou d'oxyde,

B : nickel sous forme d'hydroaluminat,

C : nickel sous forme d'hydrosilicat.

minate augmente. Remarquons qu'après un tel traitement, même un chauffage à 450° ne permet pas d'avoir la quantité de silicate que l'on obtient par un chauffage rapide à cette température. Cela démontre, pour le moins, que deux catalyseurs de composition pondérale identique, peuvent différer finalement selon le traitement thermique qu'ils ont subi. Nous verrons plus tard l'influence de ce chauffage prolongé sur l'activité en synthèse, et comment elle peut-être expliquée.

o
o o
o

Chapitre deuxième

ETUDE DES CATALYSEURS PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Il était intéressant de confirmer les résultats de l'analyse chimique par l'étude de nos catalyseurs au moyen de la diffraction des rayons X. Cette méthode, en effet, pouvait permettre d'obtenir des renseignements supplémentaires particulièrement en ce qui concerne la structure de nos masses de contact et des individualités la composant. Malheureusement, si ces examens appuyèrent les résultats de l'analyse chimique, ils ne réalisèrent qu'en partie notre espoir, car la mauvaise cristallisation et la grande dispersion de nos catalyseurs ne nous permirent d'obtenir que des diagrammes aux raies larges et floues, parfois extrêmement peu intenses, et ne se prêtant que rarement à une interprétation sûre. Néanmoins, ces essais permirent d'éclaircir certains points importants relatifs à l'aluminate de nickel et au rôle du support.

Technique expérimentale.

L'échantillon à examiner, après avoir subi ou non certains traitements thermiques ou chimiques, est finement broyé dans un mortier d'agate. La poudre obtenue est alors répartie aussi uniformément que possible sur une fine aiguille de verre enduite de graisse caoutchoutée et disposée au centre d'une chambre de Debye-Scherrer. Celle-ci est placée sur un appareil Philips à tube fermé et l'échantillon est soumis au rayonnement K_{α} non filtré du cuivre.

Lorsque la substance a été préalablement réduite nous avons évité sa réoxydation en procédant de la façon suivante. En fin de réduction, l'échantillon placé dans un panier de nickel au centre d'un tube de verre dans lequel circule l'hydrogène, est refroidi dans un courant de ce gaz. L'extrémité du tube opposée à l'entrée des gaz est ensuite plongée dans un vase contenant du pétrole aussi propre que possible de façon telle que des bulles d'hydrogène puissent se dégager à la surface. Le panier de nickel est alors immergé, vidé, puis l'échantillon est broyé toujours sans pétrole, et l'on en imprègne l'aiguille comme précédemment.

Etude du catalyseur complexe.

Nous avons tout d'abord examiné un catalyseur séché à 110° après l'avoir soumis à un traitement ammoniacal dans le but d'éliminer oxyde, hydroxyde et car-

bonates de nickel. Le diagramme obtenu contient quatre raies, généralement assez floues. Aucune d'entre elles ne correspond aux substances que l'on désirait enlever. Parmi les raies observées, deux, très fines, sont identiques à celles obtenues préalablement avec le kieselguhr seul; les deux autres, assez intenses, correspondent aux équidistances: 2,55 et 1,52 Å. Celles-ci se retrouvent dans le diagramme d'un aluminat de nickel préparé et étudié par Mme Longuet-Escard (l.c.), ainsi que dans celui que nous avons obtenu avec un composé préparé par nous selon la méthode décrite par cet auteur. D'après nos résultats, les équidistances correspondant aux raies les plus intenses données par cette substance, sont, exprimées en unités Angström :

7,70 3,75 2,55 1,50 1,97

Soulignons toutefois que la raie centrale correspondant à l'équidistance 7,70 Å, très nette dans l'aluminat, et les raies d'ordre supérieur 3,75 et 1,97 Å sont absentes dans le catalyseur.

L'influence des traitements thermiques auxquels est soumise la masse de contact, s'étant révélée extrêmement importante, il était intéressant de voir quelle modification allait apporter un chauffage dans l'azote à 450°, température habituelle de réduction. Après 24 h. à cette température, les deux raies caractéristiques de l'aluminat subsistent à 2,50 et 1,49 Å, mais il apparaît, en outre, trois nouvelles raies correspondant aux équidistances suivantes: 2,14, 1,72, 1,29 Å. Ces raies ne peuvent être imputées à NiO mais on les rencontre dans un hydrosilicate de nickel préparé et étudié par Mme Longuet-Escard (43), et pour lequel cet auteur donne les équidistances suivantes :

7,35 4,52 2,65 2,51 2,16 1,72 1,52 1,30 Å.

Il faut remarquer qu'en dehors des trois raies nouvelles, deux raies du silicate correspondant aux équidistances 2,51 et 1,52 sont très voisines des raies caractéristiques de l'aluminat et peuvent être confondues avec elles; en outre, les raies 4,52 et 3,58 Å sont pratiquement superposées à celles identifiées initialement dans le support. Il paraît donc bien établi qu'à 450° le silicate de nickel coexiste avec l'aluminat.

Si on examine un échantillon ayant été soumis à une attaque nitrique, puis à un chauffage à 110°, on ne retrouve pas les raies de l'aluminat.

Dans un catalyseur porté à 450° après un chauffage de 48 h. à 220°, on observe, sinon une disparition, du moins une forte diminution de l'intensité des raies précédemment attribuées au silicate.

quant au catalyseur réduit pendant 12 h. à 450° dans un courant d'hydrogène, son diagramme de diffraction ne présente aucune différence nette avec celui d'une masse de contact chauffée sous azote à la même température. Cependant, les raies sont beaucoup plus floues et moins intenses que dans les diagrammes précédents.

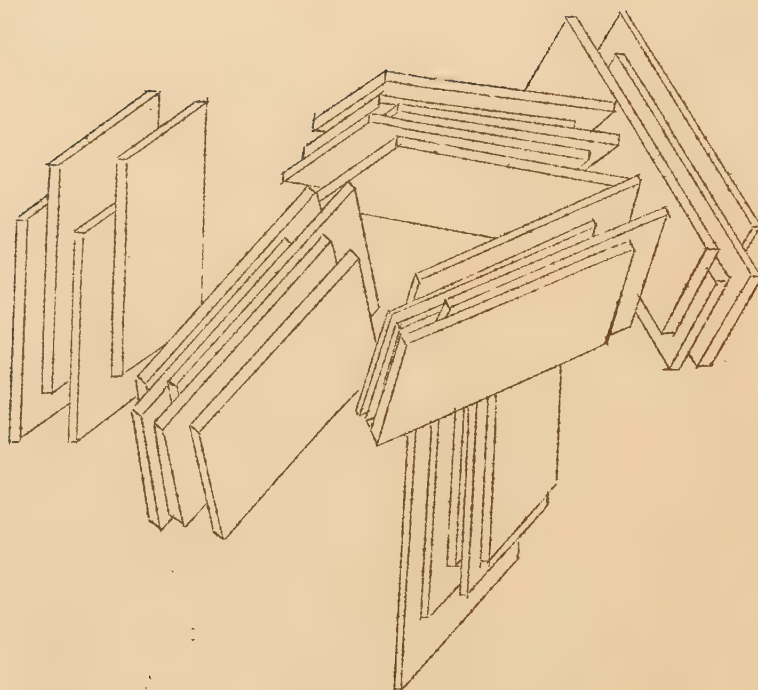
Ainsi, en justifiant notre méthode analytique, cette étude aux rayons X confirme la présence, dans les catalyseurs Fischer au nickel, d'un hydrosilicate déjà signalé par d'autres auteurs dans des masses de contact un peu plus simples, ainsi que d'un aluminat signalé pour la première fois.

Toutefois, une anomalie mérite de retenir notre attention: la disparition dans le catalyseur de la grande équidistance de 7,70 Å et de ses ordres supérieurs observés avec l'aluminat pur. Ce fait peut s'interpréter de la façon suivante. La raie centrale correspond à une périodicité suivant une direction perpendiculaire au plan 001 de la structure lamellaire que l'on attribue généralement à ces composés (48). Lorsque l'aluminat est précipité sur un support, la périodicité serait perturbée si profondément que l'interférence correspondante et ses ordres supérieurs n'apparaîtraient plus. Il résulterait de la précipitation sur kieselguhr une grande désorganisation se traduisant par l'orientation désordonnée des feuillets élémentaires dont l'empilement formait la périodicité observée. Cette désorganisation pourrait être en partie responsable de l'aire considérable des masses de contact.

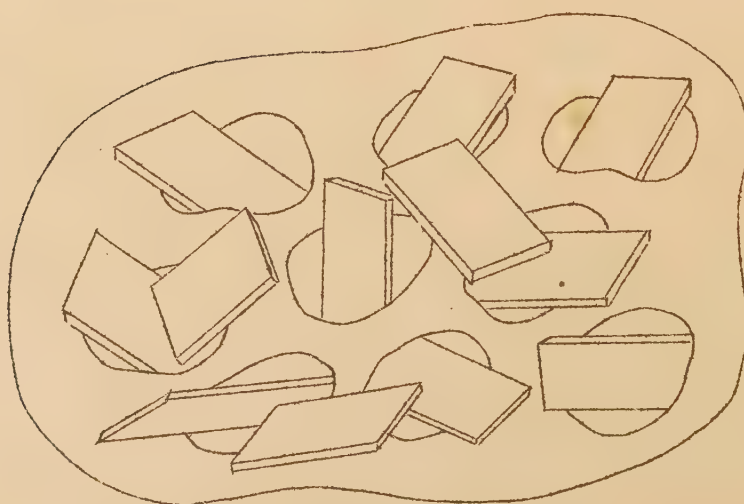
Une confirmation de cette hypothèse a pu être obtenue en examinant un catalyseur sans support, c'est à dire une masse de contact préparée exactement comme les précédentes, mais sans kieselguhr. La fig.3 montre le diagramme obtenu et l'on voit que, dans ces conditions, la raie centrale et ses ordres supérieurs réapparaissent, ce qui semble bien montrer le rôle disperseur du kieselguhr que schématise la fig.4. En (a) nous avons des "paquets" de feuillets dont seule la surface externe est accessible aux gaz, car il est bien connu que les molécules d'azote par exemple, ne peuvent pénétrer entre les feuillets. En (b), au contraire, les feuillets sont répartis d'une façon désordonnée sur les aspérités et dans les nombreux trous des carapaces de diatomées. De cette façon, la plus grande partie de la surface de chaque feuillet est accessible aux gaz, et l'aire mesurée est d'autant plus grande.



Figure 3.



(a)



(b)

Figure 4.

Chapitre Troisième

INFLUENCE DE DIVERS FACTEURS SUR L'ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

Nous avons vu précédemment que lors de l'élaboration des catalyseurs, différentes combinaisons du nickel se forment à divers stades de la préparation, et que le mode de chauffage a une influence nette sur certaines de ces transformations. Il était donc intéressant de rechercher quelle est l'action de divers paramètres du protocole d'élaboration sur la formation et l'évolution des composés présents dans nos masses de contact.

Influence de l'alcalinité

Perrin (l.c.), étudiant le comportement des catalyseurs Fischer en fonction de la composition des gaz de synthèse, remarqua que de très légères variantes apportées dans le procédé d'élaboration des masses de contact avaient pour conséquence de modifier plus ou moins profondément leur activité en synthèse. Parmi ces modifications, il signala en particulier celles résultant de la méthode de lavage du précipité.

Les variations de l'activité catalytique étant vraisemblablement dues, toutes choses égales d'ailleurs, à des variations de composition du catalyseur comme nous le montrerons par la suite, nous avons cherché quelles étaient les compositions de masses de contact diversement lavées. Tout d'abord, il était nécessaire de choisir une méthode de dosage permettant de définir "l'alcalinité" de nos catalyseurs.

Nature de l'alcalinité et dosage -

Les catalyseurs préparés en vue de cette étude l'ont été suivant la méthode exposée précédemment. Cependant, afin de faire varier l'alcalinité dans d'assez grandes proportions, nous avons employé divers modes de lavage. Les catalyseurs les plus alcalins ont été obtenus en lavant plusieurs fois le précipité par 600 cm³ d'eau distillée. Les moins alcalins ont été lavés de la même manière mais, après séchage à 110°, ils sont soumis à un second lavage par 10 l. d'eau distillée versée lentement sur buchner. Soulignons dès maintenant que, dans tous les cas, la dernière eau du premier lavage ne rougit pas en présence de phénolphthaleine, bien que le catalyseur conserve encore une certaine alcalinité.

La méthode employée pour le dosage est la suivante : on pèse 5 g. de catalyseur séché à 110° et finement broyé, que l'on place en suspension dans 25 cm³ d'eau distillée. On agite mécaniquement pendant 1 h., décante et verse le liquide sur buchner. On immerge à nouveau l'échantillon décanté dans 25 cm³ d'eau et traite comme précédemment, répétant sept fois la même opération; à la dernière, on verse liquide et suspension sur le buchner, essore et lave sur filtre avec 50 cm³ d'eau. L'eau d'extraction est soigneusement recueillie et évaporée jusqu'à environ 50 cm³. On dose alors à 0° par l'acide chlorhydrique N/100 en présence de phénolphthaleine. Nous avons ainsi trouvé des teneurs en ions OH' qui, exprimées en K₂CO₃, variaient entre 0,07 et 4 % dans des catalyseurs dont la dernière eau de lavage, comme nous l'avons déjà signalé, ne rougissait pas la phénolphthaleine.

La méthode précédente est une hydrolyse fractionnée, forcément incomplète, aussi était-il indispensable de trouver une technique permettant une extraction plus poussée. Nous avons finalement adopté la méthode suivante :

- cinq grammes de catalyseur séché et finement broyé sont placés dans l'appareil à extraction de la fig.5 et traités pendant 96 h. par 50 cm³ d'eau. Le dosage effectué comme précédemment donne une teneur en alcali, exprimée en carbonate de potassium, de 0,5 % .

Il est à remarquer que dans l'eau d'extraction fortement teintée en vert, nous avons pu déceler une teneur notable en ions nickel.

Il nous a paru intéressant de savoir si cette extraction était réversible. Pour cela, nous avons placé le catalyseur ayant été soumis à l'extraction dans une solution N/10 de carbonate de potassium. Après une demi-heure d'agitation, on filtre et le dosage de l'alcalinité indique 1,7% de carbonate fixé.

Deux faits se dégagent de ces expériences. Tout d'abord, il semble que l'on ait affaire à deux sortes d'alcalinité: l'une facilement éliminable par une extraction à froid, l'autre beaucoup plus difficilement extractible. Cette dernière est peut être due à une véritable combinaison chimique qui, s'hydrolysant à chaud, libérerait des ions OH' et serait imputable aux constituants acides du catalyseur. Enfin, la différence entre la quantité de carbonate extrait et réincorporé, ainsi que la présence de nickel dans l'eau d'extraction, laisse prévoir la possibilité de véritables réactions d'échange.

Afin de savoir si le kieselguhr était responsable de la présence d'une alcalinité difficilement extractible, nous avons mesuré la capacité d'échange de cette substance après lui avoir fait subir le traitement acide habituel.

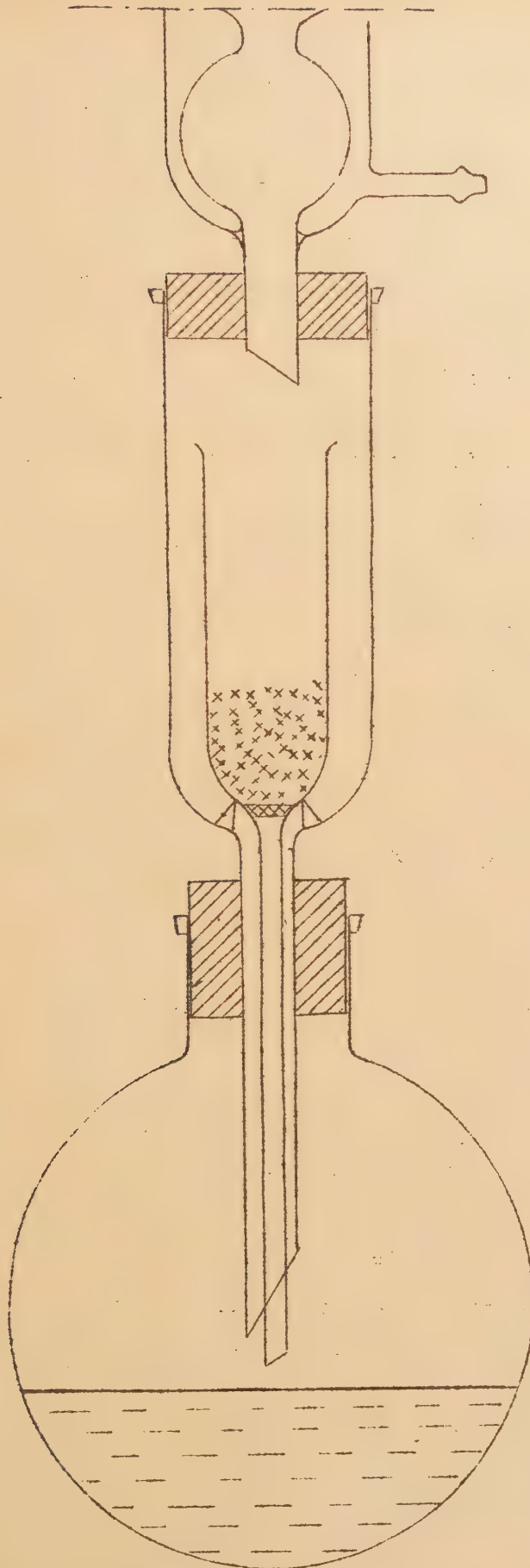


Figure 5.

La méthode que nous avons employée est celle décrite par Missinck (49) et par Mme Glaeser (50) pour la détermination de l'acidité des terres actives.

On prélève une série d'échantillons de même poids de kieselguhr auxquels on ajoute des quantités croissantes de soude N/10.

Par addition d'eau, on fait en sorte que la "concentration" en kieselguhr soit identique dans tous les essais. On agite pendant deux heures, centrifuge et dose l'alcalinité du liquide décanté.

Les résultats obtenus sont portés sur le diagramme de la fig.6. Les abscisses représentent la quantité de base employée et les ordonnées la quantité restante; l'unité choisie est le milliéquivalent de base par gramme de solide traité.

L'acidité du kieselguhr employé est représentée par l'abscisse du point P, intersection de la droite MY et de l'axe des abscisses. La droite MX étant due, d'après Mme Glaeser, à une hydrolyse plus ou moins poussée de la terre sodique.

Nous avons trouvé pour le kieselguhr américain dénommé "Filter Cel" et préalablement lavé aux acides, une acidité de 0,34 milliéquivalent par gramme. En remarquant que, lors de la préparation de nos masses de contact on part de 24 g. de kieselguhr pour obtenir finalement 90 g. environ de catalyseur séché à 110°, on voit que cette acidité correspond à :

$$\frac{138 \times 0,34 \times 24 \times 100}{1000 \times 2 \times 90} = 0,6 \% \text{ de } \text{CO}_3\text{K}_2$$

soit une quantité du même ordre de grandeur que celle trouvée précédemment après extraction à chaud.

La concordance de ces deux résultats justifie l'hypothèse que nous avons émise quant au rôle du kieselguhr vis à vis de l'alcalinité difficilement extractible. En outre, les chiffres obtenus montrent que, quel que soit le nombre de lavages effectués, le catalyseur contient toujours une quantité d'alcali qui, exprimée en K_2O est voisine de 0,5 %, ce qui n'est pas négligeable.

Etude de l'influence de l'alcalinité sur la composition chimique.

La méthode précédente permettant de caractériser l'alcalinité d'un catalyseur (exprimée en % de CO_3K_2), nous avons analysé selon la méthode décrite au chapitre premier, plusieurs masses de contact diversement lavées, puis portées à 450° pendant 24 h. dans un courant d'azote.

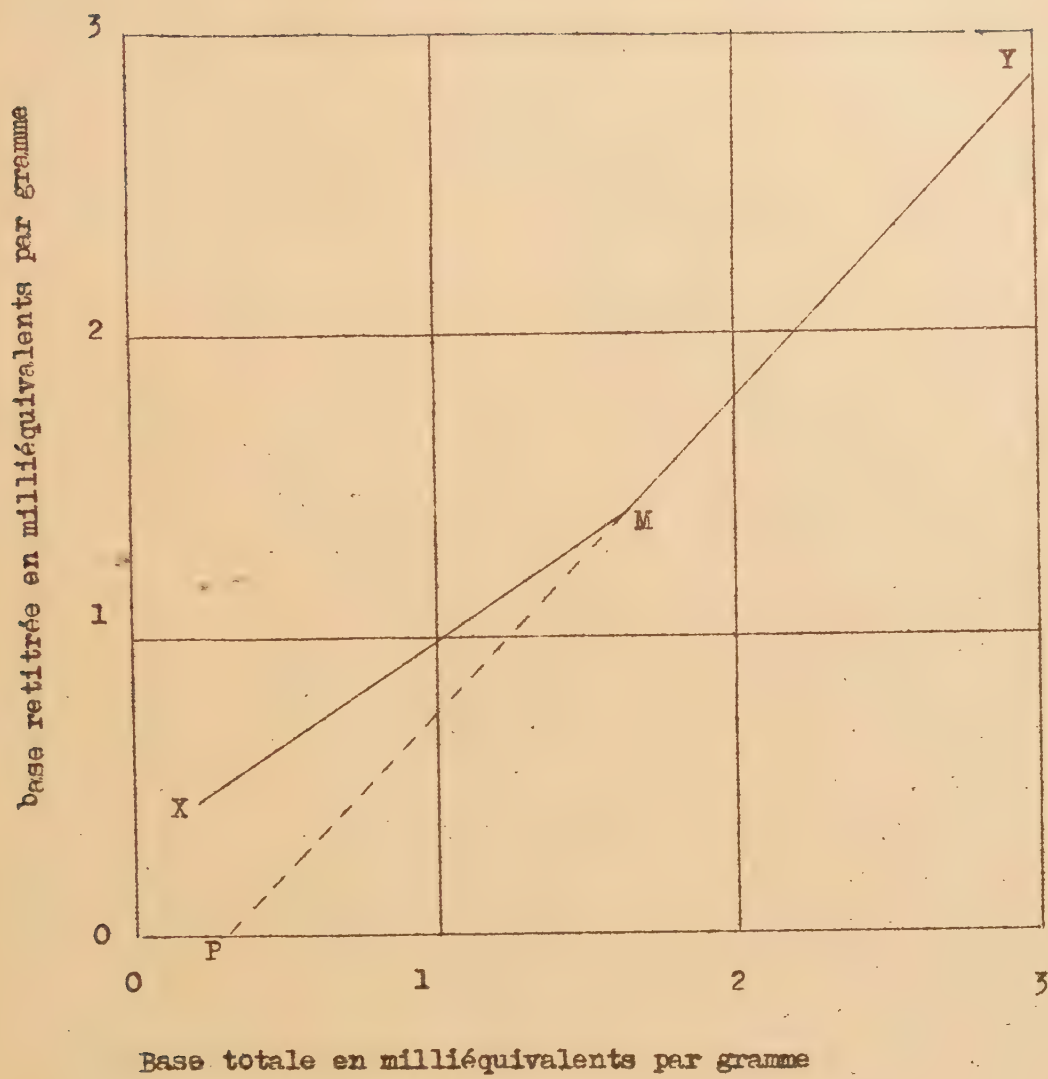


Figure 6.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau II. Ceux-ci montrent la nette influence de l'alcalinité sur la composition chimique du catalyseur. Plus la masse de contact est alcaline, plus il y a de nickel sous forme d'oxyde et moins il y a de silicate. Il est vraisemblable que cela provient du fait que la silice se combine préférentiellement aux ions alcalins et, partant, plus il y a d'ions alcalins fixés, plus la possibilité de formation de silicate de nickel est faible.

Quant à la proportion de nickel combiné sous forme d'aluminate, elle ne semble pas être directement influencée par l'alcalinité.

Influence du support

Nous venons de voir que le kieselguhr peut donner naissance à des silicates de potassium ou de nickel ou encore aux deux composés dans des proportions qui varient avec l'alcalinité du catalyseur. Mais cette faculté doit certainement dépendre à son tour de la nature du support et du traitement qu'il a subi au préalable.

Teichner, en effet, a montré ⁽⁵¹⁾ que la surface, déterminée par la méthode B.E.T., et la densité à l'hélium variaient dans d'assez grandes proportions d'un kieselguhr à l'autre et, pour un même support, selon le traitement auquel il a été soumis. C'est ainsi que le "Filter Cel" brut désorbé sous vide à 170° révèle une surface spécifique de 18,5 m²/g et une densité à l'hélium de 2,09; après le traitement acide habituel, ces valeurs deviennent respectivement 27,3 m²/g. et 1,96 alors qu'après épuisement par une solution chaude de carbonate de soude à 5%, elles tombent à 17,1 m²/g. et 1,98. Si l'épuisement est effectué sur un catalyseur préalablement traité aux acides, la surface est ramenée à 13,7 m²/g. et la densité augmente jusqu'à 2,18. Quant à la perte de poids qu'entraîne le traitement au carbonate, elle est de 8% avec un kieselguhr brut, et de 14,5% après lavage aux acides.

Ces expériences montrent qu'une partie de la silice composant la carapace des diatomées est susceptible de se transformer en silice "réactive", fait d'ailleurs confirmé par Pernoux (l.c.). Cet auteur pu mettre en évidence, grâce au microscope électronique, la présence de flocons disséminés sur la surface des squelettes siliceux d'un kieselguhr traité aux acides, flocons qui disparaissent après épuisement au carbonate.

Par conséquent, la composition chimique de nos masses de contact devait

TABLEAU II

Influence de l'alcalinité sur la composition chimique des catalyseurs

Catalyseurs	CO_3K_2 %	A	B	C
Cl 38	0,40 %	43 %	57 %	0
Cl 42 a	0,20	31	60,5	8,5
Cl 41	0,08	20	70	10
Cl 42 b	0,07	18	67,5	14,5
Cl 40	non dosable	16	40	44

A : nickel sous forme d'oxyde

B : " " " d'hydroaluminate

C : " " " d'hydrosilicate

dépendre de la nature des traitements auxquels étaient soumis les kieselguhrs employés. Le tableau III donne le résultat des analyses effectuées sur des catalyseurs préparés à partir de supports diversement traités.

L'examen de ce tableau montre que la teneur de nos catalyseurs en silicate de nickel dépend effectivement du support, et qu'il n'y a pas combinaison lorsque, après traitement au carbonate, la silice "réactive" mise en évidence par Teichner et Pernoux a été éliminée. Par contre, lorsque le kieselguhr a été soumis aux acides, c'est à dire quand il contient une forte proportion de silice réactive, on observe une teneur maximum en silicate.

Influence du préchauffage

Comme nous l'avons vu, l'analyse a révélé qu'au cours d'un chauffage prolongé à 220°, il se produit une évolution importante de la constitution des mêmes masses de contact.

Il était donc intéressant d'examiner l'influence d'un préchauffage prolongé de nos divers catalyseurs sur leur composition chimique. Pour cela, nous avons analysé nos masses de contact au terme de deux traitements thermiques différents. Au cours du premier, les catalyseurs sont rapidement portés à 450° dans un courant d'azote, et laissé à cette température jusqu'à poids constant, dans le second, ils sont chauffés 48 h. à 220° puis portés à 450° comme précédemment. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.

L'examen de ce tableau montre que, d'une façon générale, une augmentation de la durée du chauffage à 220° diminue la teneur finale du catalyseur en hydrosilicate de nickel, et que, dans tous les cas, elle accroît celle de l'oxyde. Ces deux phénomènes sont à coup sûr intimement liés, aussi avons-nous pensé qu'une étude de nos masses de contact par la méthode de l'analyse thermique différentielle pourrait nous donner d'utiles précisions sur le mode d'action de ce traitement.

TABEAU III

Influence du support sur la composition chimique des catalyseurs

Echantillon du kieselguhr :	brut	lavé aux acides	traité au carbonate	
répartition { du nickel dans { le catalyseur {	(A : (B : (C :	13 81 6	20 70 10	25,5 % 74,5 % 0 %
aire du kieselguhr :	18,5	27,3	17,1 m ² /g.	

A : nickel sous forme d'oxyde

B : nickel sous forme d'hydroaluminate

C : nickel sous forme d'hydrosilicate

° °

TABEAU IV

Influence du préchauffage sur la composition chimique des catalyseurs

Catalyseurs	Traitements	Répartition du nickel		
		A	B	C
Cl 40	non préchauffé	16 %	40 %	44 %
	préchauffé	20,5	59,5	20
Cl 41	non préchauffé	20	70	10
	préchauffé	35	55	10
Cl 42	non préchauffé	31	60,5	8,5
	préchauffé	41	59	0

A : nickel sous forme d'oxyde

B : nickel sous forme d'hydroaluminate

C : nickel sous forme d'hydroaluminate

° °

Chapitre quatrième

L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE APPLIQUEE AUX CATALYSEURS

A notre connaissance, une telle technique n'a été que très rarement employée pour l'étude des catalyseurs; seuls Visser et ses collaborateurs (comm. pers.) ont appliqué cette méthode à des silicates de nickel diversement préparés.

Technique expérimentale.

La technique que nous avons employée est celle habituellement utilisée en métallurgie. L'échantillon témoin est constitué par de l'oxyde de nickel qui ne subit aucune transformation dans les limites de température envisagées (15 à 500°C). Il est placé dans une éprouvette en quartz au centre de laquelle, noyées dans la poudre, se trouvent la soudure chaude du couple servant à mesurer la température T du système, et l'une de celles du couple différentiel; les deux couples sont en chromel alumel. La substance à étudier est placée dans une éprouvette semblable à la première et contient la deuxième soudure chaude du couple différentiel. Les deux éprouvettes sont séparées par du papier d'amiante et liées ensemble par du fil en même matière, ceci afin d'éviter les échanges thermiques entre les deux échantillons. L'ensemble est placé au centre d'un large tube en Pyrex débordant largement de part et d'autre du four et permettant de faire passer un courant d'azote (débit de 2 l.h.). La soudure froide du couple différentiel est reliée à un enregistreur électronique Brown sensible au dixième de millivolt et celle du couple mesurant la température du four à un millivoltmètre gradué directement en température au demi-degré près. Le four est porté régulièrement à 500°C en une heure et demie environ.

Etude des résultats obtenus.

Afin d'étudier en toute connaissance de cause les courbes obtenues avec le catalyseur, il était indispensable d'examiner d'abord, dans les mêmes conditions et séparément, chacune des individualités présentes dans nos masses de contact.

Les courbes 1,2,3, de la fig.7, sont relatives aux divers composés formant le catalyseur à l'origine. La courbe 1, montre qu'une réaction endothermique commence vers 220°, atteint un maximum aux environs de 380° pour se terminer à 400°; cette réaction est due à la déshydratation de l'hydroxyde de nickel selon

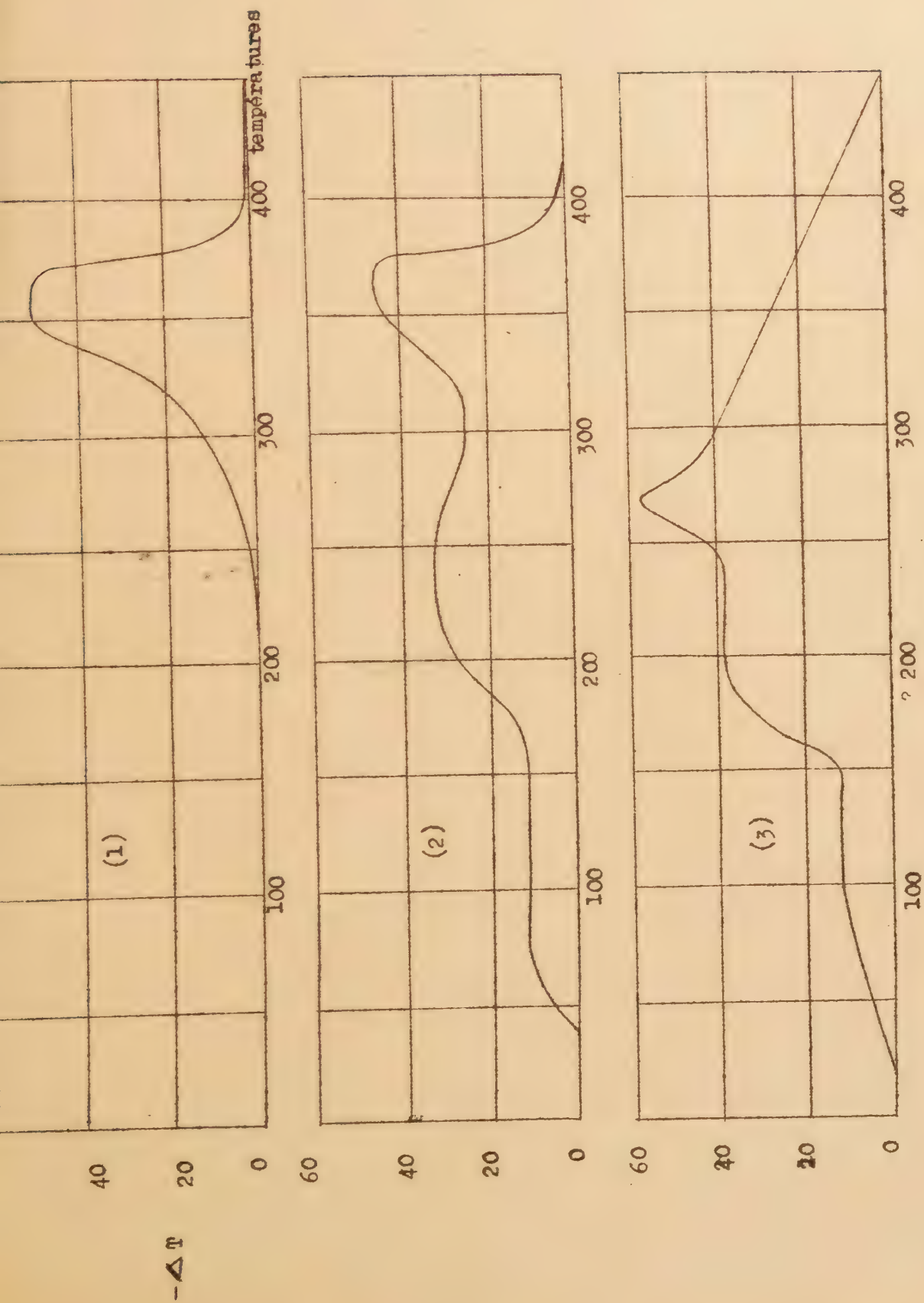


Figure 7.

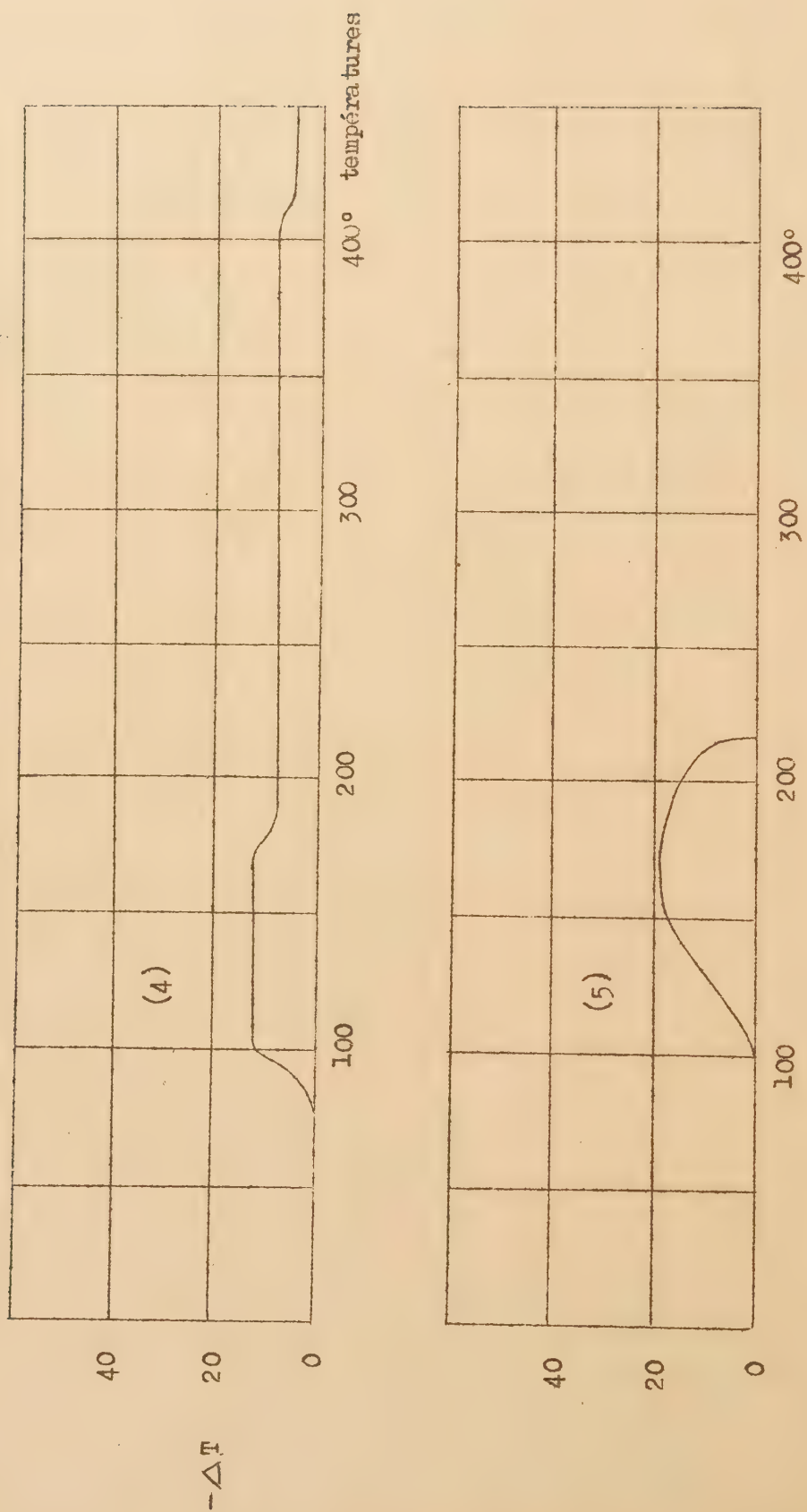


Figure 8.

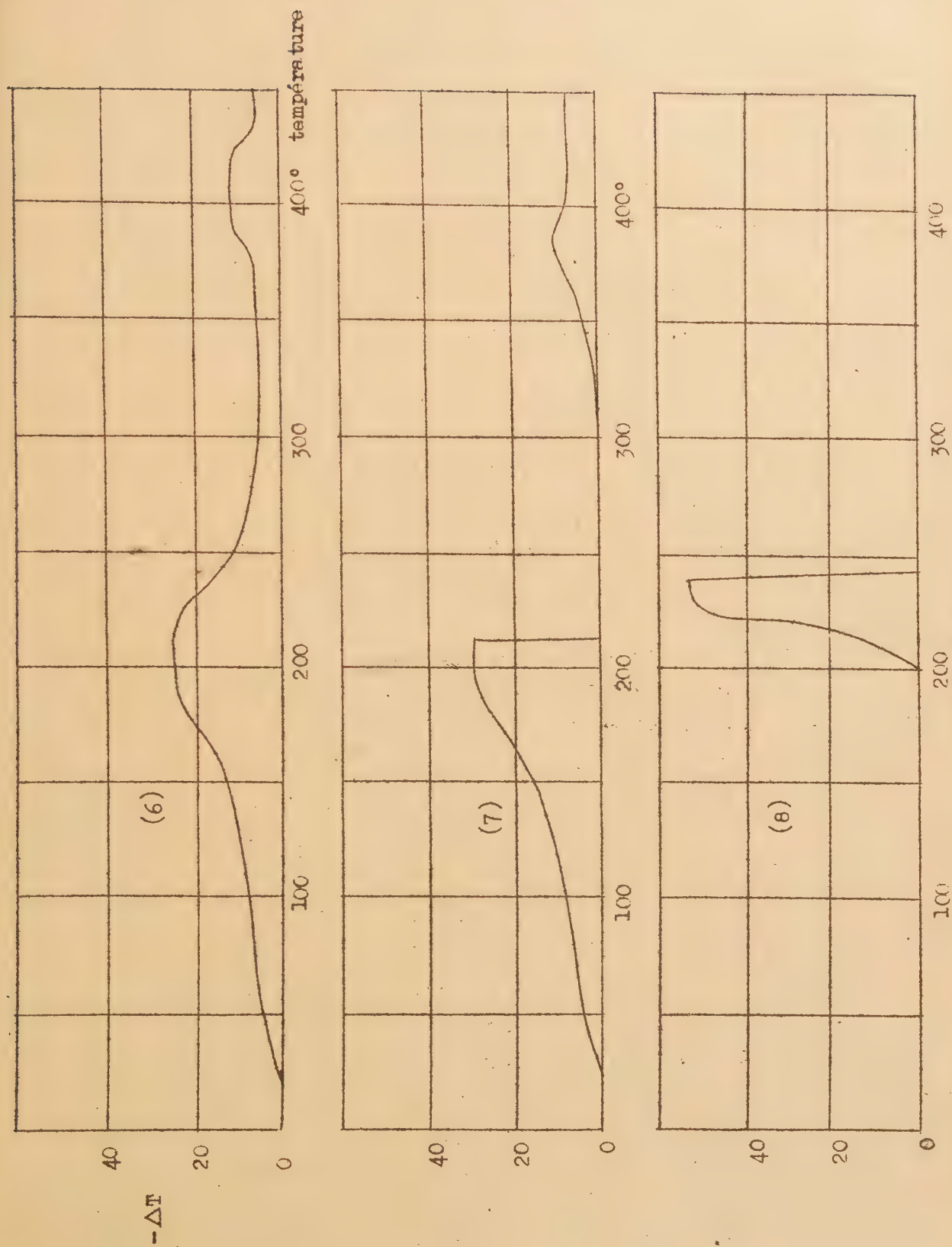


FIGURE 9

la réaction :



La courbe 2 a été obtenue en chauffant la gelée recueillie lorsqu'on précipite les ions Ni^{++} d'une solution de nitrate par une solution de carbonate de potassium. Cette gelée renferme des carbonates basiques et de l'hydroxyde de nickel. Les réactions endothermiques observées sont au nombre de trois; la première, qui démarre à 50° et se termine vers 180° , est due au départ de l'eau d'humidité; la deuxième, qui atteint son maximum vers 250° serait relative à la décomposition des carbonates basiques en oxyde, puis la déshydratation de l'hydroxyde forme la dernière partie de la courbe dont le maximum correspond exactement à celui observé avec l'hydroxyde seul. Enfin, la courbe 3 est relative au chauffage d'un gel d'alumine.

Les courbes des figures 6 et 7 ont été obtenues avec des catalyseurs diversement traités. Le premier fait qui s'impose lorsqu'on les examine est que la portion de courbe située entre 200 et 400° qui traduit la déshydratation de l'hydroxyde de nickel, est absente, lorsque celui-ci a été précipité en présence de kieselguhr (courbe 4), ou lorsqu'il se trouve dans un catalyseur complexe (courbes 5, 6, 7). Par contre, on observe dans tous les cas la décomposition des carbonates basiques.

Ces faits ne peuvent s'interpréter que de la façon suivante :

Tout d'abord, il est évident que si l'on n'observe pas la déshydratation de l'hydroxyde de nickel, c'est que ce composé se combine à la silice du support ou à l'alumine sans se déshydrater, c'est à dire qu'il apporte ses molécules d'eau à la nouvelle combinaison. Cette eau joue un rôle important, non seulement parce qu'elle entre dans la constitution des nouvelles individualités formées, mais aussi parce qu'elle catalyse la réaction qui a lieu dans l'état solide. En effet, Forestier et ses collaborateurs (⁵²), ont montré l'influence de l'eau sur la formation de composés analogues, même si ces derniers étaient finalement anhydres.

Par contre, la décomposition des carbonates basiques à basse température, qui s'opère, selon la durée de l'ébullition du précipité, vers $200-250^\circ$, produit de l'oxyde de nickel qui, étant donné son caractère anhydre, ne pourrait donner lieu, lorsque la température s'élève, à des composés dont la formation requiert de l'eau, par conséquent cet oxyde se retrouverait intact à 450° .

C'est là un fait important et qui peut être en relation avec l'observation faite par tous les expérimentateurs, selon laquelle la précipitation à l'aide de carbonates alcalins, conduit à des masses de contact d'une activité supérieure

à celle de catalyseurs obtenus par précipitation à l'aide d'alcalis caustiques. Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur ce point.

La courbe 6 est relative à un catalyseur qui, chauffé à 450°, contient 15 % environ de nickel combiné sous forme de silicate. On remarque une réaction endothermique qui présente un maximum vers 380-420° après avoir débutée très lentement vers 250°. Cette réaction est certainement celle de la formation d'hydrosilicate et, là encore, on peut penser qu'elle a lieu uniquement aux dépens du nickel de l'hydroxyde, dont on ne retrouve pas la courbe de déshydratation (ce qui implique un début de réaction bien avant 300° comme nous l'écrivions plus haut).

La courbe 7 confirme à la fois la formation d'hydrosilicate dans le domaine indiqué, et l'hypothèse formulée à propos de la décomposition des carbonates basiques. En effet, elle est relative à l'analyse de la même masse de contact que celle étudiée dans la courbe 6 à la différence près que, dans la courbe 7, le catalyseur a été maintenu 48 h. à 220°. L'analyse chimique révèle que cet échantillon comporte, après avoir été porté à 450°, 8% du nickel sous forme d'hydrosilicate au lieu des 15% trouvés sur la masse de contact non préchauffée. Pendant le chauffage à 220°, on observe une réaction très lente qui est certainement due à la décomposition des carbonates basiques, pratiquement totale à cette température si on en prolonge la durée, et également, à la déshydratation de l'hydroxyde de nickel en oxyde. Comme nous le pensions, NiO ne peut se combiner à la silice du support et l'on ne retrouve, sous forme d'hydrosilicate après chauffage à 450°, qu'une plus faible portion de cet oxyde, celle ayant réagi

avant déshydratation. Une nouvelle confirmation nous est donnée par la courbe 5 relative à un catalyseur préchauffé ne renfermant plus d'hydrosilicate après ce traitement, alors que chauffé normalement il contient 10% du nickel combiné à la silice. Cette courbe ne révèle en effet aucune réaction après 220°.

D'autre part, la courbe 8 montre que l'on a effectivement déshydratation complète de l'hydroxyde à 220° si l'on prolonge le chauffage à cette température.

En résumé, l'analyse thermique différentielle du catalyseur et de ses divers constituants appelle les conclusions suivantes :

La formation d'hydrosilicate qui, commençant vers 200-250° atteint un maximum d'intensité vers 380-420°, ne saurait concerner que le seul nickel se trouvant sous forme d'hydroxyde.

La décomposition des carbonates basiques vers 200° en NiO, qui se retrouverait intact à la fin du chauffage, car il ne pourrait réagir avec les autres individualités présentes.

Un chauffage prolongé à 220° se traduit par une décomposition pratiquement totale des carbonates et par une déshydratation complète de l'hydroxyde.

Une confirmation de ce point de vue nous est donnée par M. Perrin⁽⁵³⁾ qui, analysant les produits volatils libérés lors du traitement thermique réducteur de catalyseurs identiques, trouve les résultats suivants :

Paliers de température		Produits recueillis %	
T°c	temps h.	CO ₂	eau
120°	24 H.	1,52 %	6,32 %
225	120	1,72	9,30
360	24	0	7,36
460	24	0	3,38

Ces chiffres montrent que par un long chauffage à 225° les carbonates sont entièrement décomposés, bien qu'on puisse envisager également la formation de méthane. L'eau recueillie mentionnée dans ce tableau provient à la fois de la déshydratation et de la réduction plus ou moins poussée du catalyseur.

Le chauffage à 220° a pour conséquence la diminution, voire même l'élimination complète, de l'hydrosilicate dans le catalyseur.

Enfin, ces analyses confirment, d'une façon générale, les résultats précédemment obtenus par voie chimique et par l'étude des catalyseurs à l'aide de la diffraction des rayons X.

Deuxième Partie

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES CATALYSEURS AU NICKEL SUR LEUR ACTIVITE EN SYNTHÈSE .

Chapitre Cinquième

ACTIVITE DES CATALYSEURS EN FONCTION DE LEUR COMPOSITION

Dans la première partie de notre mémoire nous avons montré que la composition chimique des catalyseurs Fischer dépendait, au premier chef, des conditions d'élaboration. Or, il est bien connu des expérimentateurs que l'activité d'une masse de contact varie dans de très larges limites avec les méthodes de préparation, la nature du support, et les traitements subis par ce dernier. Il était donc logique d'attribuer les différences de comportement à des variations dans la composition chimique des masses de contact.

Dans ce chapitre, sont résumées nos études sur l'activité en synthèse Fischer de plusieurs catalyseurs de composition chimique différente, et nos tentatives pour relier ces deux groupes de phénomènes.

Techniques Expérimentales -

Pour mener à bien une telle étude, il nous a fallu utiliser deux techniques expérimentales bien différentes. La composition chimique des catalyseurs a été déterminée selon la méthode précédemment exposée. Le comportement de nos masses de contact au cours de la synthèse a été suivi à l'aide de la méthode dynamique décrite par M. Perrin (l.c.). Sans entrer dans le détail de cette technique, il est nécessaire d'en souligner ici certains aspects.

L'appareil dont nous disposons est une petite unité de laboratoire conçue, non dans le but d'obtenir de bons rendements en hydrocarbures, mais dans celui de mettre en évidence les différentes phases du processus catalytique. C'est ainsi que les essais de synthèse ont lieu avec un débit de 4 l./h. du mé-

lange $\text{CO} + 2 \text{H}_2$, et une enceinte catalytique d'une longueur utile très réduite (10 cm) constituée par une ampoule de 40 cm³. Cette forme ramassée est très défavorable à l'obtention de bons rendements en hydrocarbures condensables par suite des mauvaises conditions dans lesquelles se font les échanges thermiques. Elle a été cependant adoptée de préférence à toute autre car elle permet de déceler, grâce à une gaine centrale contenant un thermocouple, les moindres variations de température et, partant, de mettre en évidence certains phénomènes qui passeraient inaperçus dans d'autres conditions plus favorables à l'obtention de bons rendements. (Signalons que la gaine du thermocouple perturbe les rendements puisqu'en s'écoulant le long de cette gaine, une partie des gaz risque de traverser toute l'enceinte sans trouver un contact avec le catalyseur).

Les produits de la synthèse sont analysés de la façon suivante, l'eau et l'huile sont recueillies dans un tube immergé dans la glace et que l'on peut peser. On dispose, au-delà, un tube en U plongé dans un mélange d'acétone et de neige carbonique, puis un tube à charbon actif qui, au prix de certaines précautions, retient les homologues supérieurs du méthane sans perturber le bilan de ce dernier gaz. Un prélèvement des gaz sortants effectué en aval du tube à charbon actif est analysé à l'appareil d'Orsat. Enfin, des compteurs disposés à l'entrée du tube à catalyse et à la sortie des absorbeurs, permettent, pour des intervalles de temps choisis, d'établir le bilan de chaque manipulation.

Mais, pour caractériser l'activité spécifique d'un catalyseur, il nous fallait choisir plusieurs tests. C'est là une question délicate et qui n'a pas encore été résolue d'une façon satisfaisante. Pour notre part, nous nous sommes arrêtés à la solution suivante.

Nous attribuons à nos masses de contact deux sortes d'activité assez différentes : l'une, que nous appelons activité hydrogénante initiale se caractérise, dès que l'on envoie les gaz de synthèse sur le catalyseur réduit, par une forte production de méthane accompagnée d'une brusque montée de température (42). Cette activité peut se chiffrer par la valeur maximum T qu'atteint la température dans l'enceinte catalytique, le four étant maintenu à 175°, et par le taux de contraction $C = \text{gaz sortants} / \text{gaz entrants}$.

Ce taux de contraction n'est relevé, dans ce qui suit, que pendant la production de méthane et d'eau, au début de la synthèse. Il est d'autant plus faible que l'activité hydrogénante initiale est plus grande durant cette "période de démarrage".

L'autre activité, que nous appelons "polymérisante", est caractérisée par le rendement R en hydrocarbures liquides exprimé en grammes par mètre cube

de gaz de synthèse, pour 15 g. de catalyseur réduit, et par le temps t qui s'écoule entre le début de la production d'huile et l'apparition de paraffines solides; ce temps caractérise la "vie" du catalyseur car, lorsque apparaissent les hydrocarbures solides, on constate une baisse immédiate du rendement par suite de l'encrassement du catalyseur. La poursuite de l'expérience nécessiterait une régénération que nous n'avons pas jugé utile de faire, cela ne devant nous apporter aucun renseignement supplémentaire.

Il est nécessaire d'insister sur le fait que ces tests ne sauraient avoir une valeur absolue, et les formes d'activité envisagées ne laissent en rien préjuger du comportement du catalyseur à l'échelle industrielle. Nous pouvons cependant affirmer que les tests choisis différencient nettement l'activité des masses de contact et permettent, par conséquent, de les caractériser.

Exposé des résultats -

Avec l'aide de cette méthode simplifiée de contrôle de l'activité catalytique, nous avons abordé l'étude de l'influence de l'état de combinaison du nickel sur l'activité des catalyseurs en synthèse. Les résultats exposés dans le tableau V sont relatifs à diverses masses de contact chauffées à 450° dans un courant d'azote. Les tests d'activité ont été obtenus sur les mêmes catalyseurs ayant subi un traitement thermique identique, mais dans un courant d'hydrogène. En nous basant sur les résultats précédemment obtenus, nous avons varié les conditions d'élaboration afin d'obtenir des catalyseurs de composition chimique aussi différente que possible.

De l'examen du Tableau V se dégagent les conclusions suivantes. En général, l'activité d'une masse de contact, dépend essentiellement de la composition chimique qu'elle possède avant de subir le traitement réducteur.

L'activité hydrogénante initiale est intimement liée à la teneur en hydrosilicate de nickel. Cette activité décroît lorsque le pourcentage de nickel combiné à la silice diminue. Nous verrons plus loin une autre illustration de ce fait lorsque nous examinerons l'influence du préchauffage.

Le rendement en hydrocarbures condensables varie d'une façon remarquablement continue avec le rapport A/B. Celui-ci exprime le rapport entre le nickel non combiné, c'est-à-dire la fraction de métal entièrement réduite dans les conditions opératoires, et le nickel combiné sous forme d'aluminate qui est pratiquement peu réduit au terme du traitement par l'hydrogène, comme nous le montrerons plus loin. On ne relève qu'une exception dans le parallélisme des variations de R

TABLEAU V

Influence de la composition chimique sur l'activité en synthèse

Catalyseurs	A	B	C	T	c	R	t	A/B
1	16 %	40 %	44 %	228	0,24	-	-	0,4
2	20	70	10	232	0,25	46g.	72 h.	0,3
3	35	55	10	225	0,29	100	58	0,65
4	31	60,5	8,5	185	0,63	42	75	0,5
5	41	59	0	205	0,45	48	210	0,7
6	18	67,5	14,5	200	0,50	42	72	0,3
7	13	81	6	220	0,31	14	-	0,16
8	25,5	74,5	0	195	0,48	22	-	0,34

A = % du Ni total non combiné

B = % du Ni total se trouvant sous forme d'aluminate

C = % du Ni total se trouvant sous forme de silicate

T = Pointe de température pendant la période de démarrage

c = Taux de contraction pendant la période de démarrage

R = Rendement en grammes d'hydrocarbures liquides par m³

t = Durée du catalyseur.

en fonction de A/B, pour les catalyseurs 3 et 5, mais elle n'est qu'apparente car, si le catalyseur 3 a un rendement supérieur à celui du catalyseur 5, ce dernier a une "vie" trois fois plus longue, et il est difficile, dans ces conditions, d'affirmer que l'activité de la masse de contact 3 est plus grande que celle de la masse de contact 5.

Ce fait souligne l'importance de l'hydroaluminate de nickel dont nous avons été les premiers à signaler la présence dans les catalyseurs Fischer; aussi consacrerons-nous un chapitre à l'étude de ce composé.

Les résultats que nous venons d'exposer expliquent l'influence des conditions d'élaboration des catalyseurs sur leur activité en synthèse. En effet, nous avons montré que les moindres modifications apportées dans la préparation des masses de contact se traduisent par d'importantes variations dans la composition chimique. Ces modifications portent principalement soit sur la teneur des catalyseurs en silicate (influence de l'alcalinité et du support) ce qui entraîne une activité hydrogénante initiale plus ou moins grande, soit sur le rapport A/B (conditions de précipitation, préchauffage) ce qui influe sur le rendement en hydrocarbures condensables. Nous n'insisterons donc pas plus sur le rôle que les conditions d'élaboration peuvent avoir sur l'activité, mais nous étudierons plus en détail l'influence du traitement thermique précédant la réduction proprement dite.

Influence du Préchauffage. -

Nous avons préparé deux masses de contact de façon telle que leur composition, au terme du traitement thermique, soit aussi différente l'une de l'autre que possible. Leur comportement au cours de la synthèse Fischer a été examiné après réduction, sur des échantillons de chacune d'elles ayant préalablement subi soit un chauffage rapide à 450°, soit un chauffage de 48 h. à 220° dans un courant d'azote. Les résultats obtenus figurent aux tableaux VI et VII. Dans ceux-ci, les symboles T, C et R ont la même signification que précédemment; t est le temps en heures écoulé depuis le moment où l'on a envoyé le mélange de synthèse dans l'enceinte catalytique; P est le pourcentage de gaz consommé.

On remarque tout d'abord que le rendement en hydrocarbures condensables est fortement amélioré par le préchauffage : triplé pour le 1er catalyseur, doublé pour le second. De plus, ce traitement thermique a pour effet au bout d'un certain temps d'emploi, de rendre supérieur un catalyseur préchauffé à une masse de contact n'ayant pas subi ce chauffage, même si celle-ci avait initialement une activité plus grande : c'est ainsi que le catalyseur 2, médiocre sans préchauffage,

devient meilleur que le catalyseur 1 après traitement à 220°.

On remarque également que si l'activité est moins forte au début de la synthèse dans le cas de catalyseurs préchauffés, celle-ci se maintient à une valeur à peu près constante pendant beaucoup plus longtemps.

Tout se passe, en somme, comme si le préchauffage supprimait la période de démarrage. Celle-ci, qui se traduit par une forte activité hydrogénante et une importante élévation de température, use rapidement le catalyseur par suite du craquage des hydrocarbures, avec formation d'un dépôt de carbone. Si on la supprime, on obtient donc une "vie" plus longue.

Si nous comparons maintenant d'une part, le rendement en hydrocarbures condensables et, d'autre part, le pourcentage de gaz consommé, on remarque que les masses de contact non préchauffées ont produit beaucoup plus d'hydrocarbures volatiles que celles qui ont subi le traitement à 220°. Par exemple, pour une production de 63 g. d'huile/m³., le catalyseur 1 a transformé 75 % du mélange de synthèse alors que, préchauffé, il produit 90 g. d'huile/m³ pour 67 % de gaz consommé seulement. Si l'on remarque que ces nombres ont été choisis pour une même température relativement peu élevée de l'enceinte catalytique (190°), on ne peut invoquer un craquage plus ou moins poussé. Ce fait, ainsi que la suppression de la période de démarrage, montrent que le préchauffage augmente considérablement l'activité polymérisante nécessaire à la formation de chaînes aliphatiques, aux dépens de l'activité hydrogénante conduisant au méthane.

Or, nous avons précédemment montré qu'un chauffage prolongé à 220° se traduit par une forte diminution, sinon une disparition, de la teneur du catalyseur en hydrosilicate de nickel, en même temps que par une augmentation du rapport A/B. Cela vient donc à l'appui des précédentes observations selon lesquelles le nickel combiné sous forme d'hydrosilicate serait responsable de l'activité hydrogénante.

Soulignons à ce propos que l'influence du silicate peut n'être qu'indirecte. En effet, l'absence ou la présence en plus ou moins grande quantité de ce composé, conditionne le pourcentage A de nickel libre, la teneur en aluminat étant sensiblement constante. Par conséquent, le pourcentage d'hydrosilicate agit indirectement sur le rapport A/B et, partant, sur la forme d'activité du catalyseur. Nous avons vu, d'autre part, lors de l'étude des masses de contact par l'analyse thermique différentielle, que le préchauffage favorisait la formation de NiO aux dépens de celle d'autres composés et notamment de silicate.

Ces considérations mettent de nouveau en évidence l'importance primordiale du rapport A/B/ et, partant, de l'hydroaluminat de nickel, dont il est nécessaire d'entreprendre l'étude.

TABLEAU VI

Traitement	t	T	c	R	P
catalyseur 1 non préchauffé -	3 h.	225°	0,30	0	99 %
	18	210	0,28	apparition d'huile	
	28	205	0,30		95
	42	200	0,30	30 g./m ³	
	52	200	0,34		75
	66	190	0,47	63 g./m ³	
	76	190	0,52		54
	90	185	0,57	40 g./m ³	
préchauffé	3	225	0,31		98
	18	200	0,23	apparition d'huile	94
	28	200	0,25		81
	42	190	0,36	100	
	52	190	0,36		67
	66	190	0,36	90	
	76	190	0,38		67

t : temps

T : température maximum observée le four étant maintenu à 175°

c : taux de contraction observé

R : rendement en g. hydrocarbures liquides / m³

P : pourcentage de gaz de synthèse consommé

TABLEAU VII

Traitement	t	T	c	R	P
catalyseur 2 non préchauffé	3 h.	195°	0,56		50 %
	18	190	0,66	35 g./m ³	
	27	190	0,70		33
	42	185	0,69	29	
	51	185	0,72		31
	66	185	0,70	27	
	75	185	0,71		29
préchauffé	3	200	0,45		64
	18	203	0,42	60	
	27	200	0,53		50
	42	200	0,45	50	
	51	203	0,52		50
	66	200	0,47	55	
	75	200	0,53		50
	90	200	0,50	48	
	99	200	0,53		49
	138	200	0,51	45	
	147	195	0,56		48
	186	185	0,69	39	
	195	182	0,80		23

t : temps

T : température maximum observée le four étant maintenu à 175°

c : taux de contraction observé

R : rendement en g. hydrocarbures liquides / m³

P : pourcentage de gaz de synthèse consommé.

L'HYDROALUMINATE DE NICKEL, CATALYSEUR DE LA SYNTHÈSE FISCHER

C'est en 1948 que simultanément et par des méthodes différentes, Caillère et Hénin ⁽⁵⁵⁾ d'une part, Madame Longuet-Escard (l.c.) d'autre part, préparèrent des aluminates hydratés. Nous ne retiendrons ici que la méthode employée par ce dernier auteur, celle-ci se rapprochant des conditions d'élaboration de nos masses de contact.

En 1927, Holgersson ⁽⁵⁴⁾ avait préparé un aluminate de nickel anhydre par fusion simultanée des deux oxydes. La structure de ce composé, déterminée à partir de son diagramme de Debye-Scherrer est celle d'un spinelle: Al_2O_3 , NiO . A la suite de travaux antérieurs sur les ferrites ⁽⁵⁶⁾, Madame Longuet-Escard pensa pouvoir synthétiser cet aluminate à partir des hydroxydes. Le diagramme de Debye-Scherrer d'une gelée obtenue soit par précipitation simultanée des deux hydroxydes, soit par mélange des deux précipités préparés séparément, présente deux sortes de raies. Les premières, fines, sont relatives à un gel d'alumine; les autres, floues, ne s'apparentent ni à celles de l'oxyde de nickel ni à celles d'un spinelle. Il s'agit donc d'un nouveau composé qui s'est formé à froid par simple mélange des deux hydroxydes. Cependant, la réaction ne s'effectue pas selon des proportions équimoléculaires puisqu'il y a un excès d'alumine, aussi peut-on augmenter la quantité de nickel. C'est ainsi que Madame Longuet-Escard prépara toute une série d'aluminates de formule générale Al_2O_3 , $x\text{NiO}$, $y\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle x peut varier de 2 à 15. Le diagramme de ces composés ne présentent que les raies floues précédemment observées.

Si on laisse déposer une suspension diluée des deux hydroxydes sur une feuille de polystyrol, on obtient des plaquettes très minces, qui, disposées parallèlement au faisceau de rayon x, permettent d'obtenir des diagrammes orientés.

Au cours de notre travail, nous avons décelé la présence de tels composés dans nos masses de contact, et nous avons souligné l'influence importante que l'aluminate peut avoir sur l'activité catalytique. Nous avons donc préparé un composé de formule Al_2O_3 , 2NiO , $x\text{H}_2\text{O}$, et l'avons étudié à différents points de vue.

Etude chimique de l'aluminate -

L'aluminate que nous avons étudié a été préparé par précipitation d'un

mélange de nitrate d'aluminium et de nitrate de nickel par une solution de soude. Après une ébullition d'une heure, on décante, filtre et lave jusqu'à neutralité.

L'étude de la perte de poids de catalyseurs complexes en fonction du temps à diverses températures, ayant conduit Perrin (l.c.) à d'intéressantes constatations, nous avons repris ces expériences sur cet aluminat. Pour cela, nous avons chauffé environ 2 g. de substance dans un courant d'azote et nous avons suivi la perte de poids à l'aide du dispositif décrit par Guichard (l.c.). Les résultats obtenus sont représentés par la courbe I de la figure 10. L'allure de celle-ci est semblable à celle obtenue avec une masse de contact complexe, mais la perte de poids est plus élevée dans le cas de l'aluminat. A l'aide de cette donnée, on peut calculer approximativement le nombre de molécules d'eau de constitution que nous trouvons égale à 6, chiffre également trouvé par Teichner (57) à l'aide d'une méthode différente.

Nous avons répété la même expérience mais en chauffant dans un courant d'hydrogène. Les résultats obtenus sont représentés par la courbe II de la figure 10; On voit que la réduction commence à 220° et, qu'à 450°, température à laquelle la réduction atteint un palier, la perte de poids dans l'hydrogène excède de 8,4 % celle enregistrée lors d'un chauffage dans un courant d'azote. Cela correspond à une réduction d'environ 60% de l'aluminat. Ce résultat a été confirmé par Le Bouffant (59) qui poursuit l'étude de la réduction des différents composés que nous avons mis en évidence dans les catalyseurs Fischer au nickel.

Cependant, ce chauffage dans l'hydrogène n'a pas été effectué selon les conditions habituelles de réduction des masses de contact. Dans le cas d'un catalyseur, en effet, on porte rapidement la température à 450°C en 4 h. environ, et on fait circuler l'hydrogène pendant 12 à 15 h. Nous avons alors suivi la perte de poids d'un aluminat chauffé de cette façon soit dans l'azote (courbe I, figure 11), soit dans l'hydrogène (courbe II, figure 11). On observe, dans les deux cas, un très sensible ralentissement de la perte de poids au bout d'une vingtaine d'heures, temps maximum de réduction. Au bout de 20 h. par exemple, la différence de perte de poids dans l'hydrogène et dans l'azote est de 5% environ, ce qui correspond à la réduction de 40% d'aluminat seulement.

Par conséquent, dans un catalyseur Fischer réduit, une importante proportion de nickel n'est pas réduite, que le métal ait été primitivement combiné sous forme d'aluminat ou sous forme de silicate, composé qui est encore plus difficilement réductible.

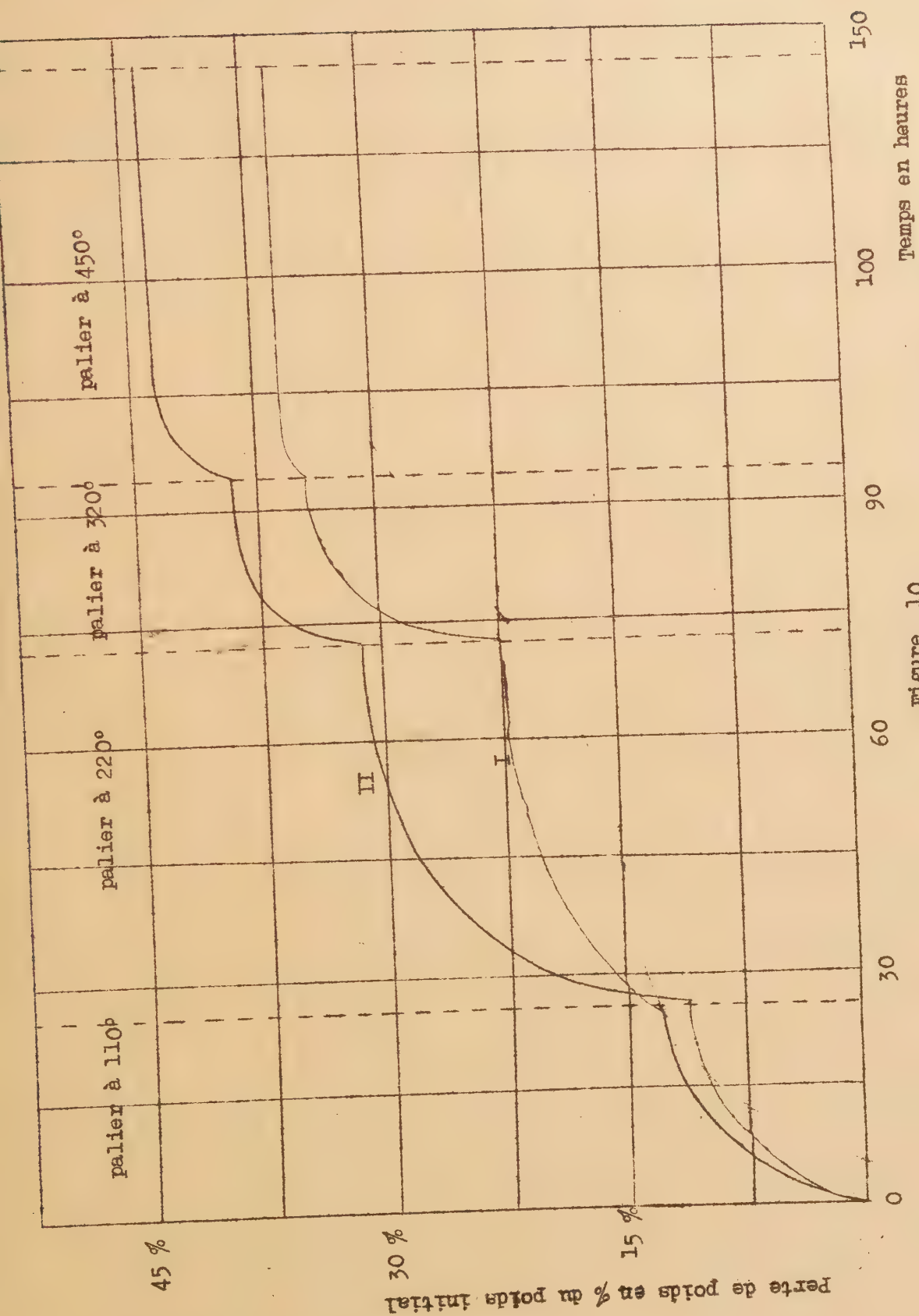


Figure 10

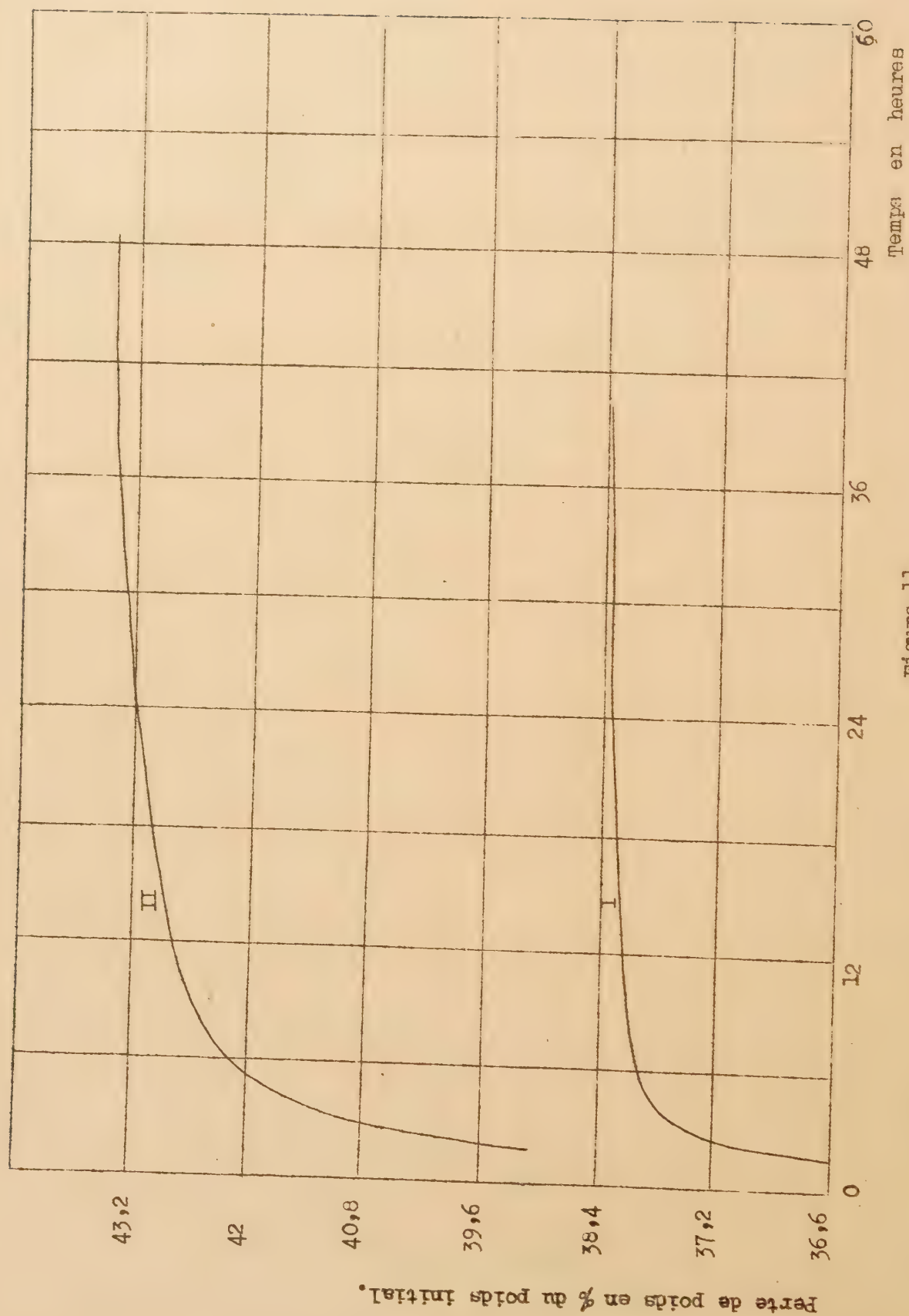


Figure 11

Activité catalytique de l'aluminate -

Les catalyseurs Fischer au nickel renferment généralement une forte proportion d'aluminate, et l'activité en synthèse semble dépendre en grande partie de la présence de ce constituant. Il était donc intéressant de savoir si ce composé possédait, par lui-même, une activité catalytique.

Pour cela, nous avons utilisé l'aluminate de nickel comme masse de contact dans les mêmes conditions que nos catalyseurs habituels. Le tableau VIII donne les résultats obtenus en maintenant le four à catalyse à 175°C. Dans le tableau IX, les essais d'activité ont été conduits à une température de 200°C.

L'examen de ces résultats montre que l'aluminate de nickel est susceptible de réaliser, par lui-même, la synthèse des hydrocarbures liquides à partir du mélange gazeux $CO + H_2$. On remarque également qu'un tel catalyseur ne possède pas d'activité hydrogénante initiale mais que, par contre, si on maintient la température à 200° (tableau IX), il se comporte comme un très bon catalyseur polymérisant, nettement supérieur aux masses de contact que nous avons expérimentées jusque là, si l'on tient compte du fait que les essais ont lieu sur 11 g. de catalyseur réduit seulement au lieu de 15 g. dans le cas des masses complexes, et avec le même débit.

Il était permis de se demander si cette activité n'était pas due tout simplement à la présence de nickel réduit. A priori, cela semblait peu probable car, s'il en était ainsi, la masse de contact fonctionnerait en synthèse Sabatier, le nickel métallique étant un catalyseur d'hydrogénation. Cependant, nous avons jugé nécessaire de montrer que l'aluminate en tant que tel était bien à l'origine de l'activité catalytique.

Pour cela, nous avons préparé une masse de contact de la façon suivante. Dans une solution de nitrate de nickel on met en suspension une alumine calcinée broyée aussi finement que possible et l'on verse, en agitant énergiquement, une solution de soude jusqu'à ce que le pH du mélange atteigne 9 unités. Dans ces conditions, tout l'hydroxyde de nickel est précipité sans qu'il y ait eu dissolution puis reprecipitation de l'alumine. On fait bouillir pendant une heure, décante et lave jusqu'à neutralité. On obtient ainsi un mélange ne renfermant absolument pas d'aluminate de nickel et dans lequel les deux composés sont dans la même proportion que dans l'aluminate précédemment expérimenté.

Essayé en synthèse Fischer dans les conditions habituelles, ce mélange n'a provoqué aucune réaction. Cela démontre que pour qu'il y ait activité Fischer, la présence de l'alumine est nécessaire mais sous une forme déterminée qui est celle

TABLEAU VIII

Temps	T	c	R	% gaz consommé
34	200	0,29	32 g./m. ³	93 %
18	200	0,39		
27	200	0,33		78
42	200	0,40	30	
75	200	0,42		62
90	190	0,50	31	
99	190	0,61		50
138	190	0,60	26	58

TABLEAU IX

Temps	T	c	R
3	200°	0,33	22 g./m. ³
17	175	0,63	
20 [*]	200	0,49	
43	200	0,35	62
57	200	0,25	-
71	200	0,24	75

T : température de l'enceinte catalytique

c : taux de contraction = $\frac{\text{gaz sortants}}{\text{gaz entrants}}$

R : rendement en grammes d'hydrocarbures liquides par m.³ de gaz pour 20 g. d'aluminate séché à 110°.

* - Démarrage à 175° comme précédemment et, au bout de 20 h., on porte l'enceinte catalytique à 200°.

qu'elle possède lorsqu'elle est combinée au nickel. Soulignons qu'il n'est ici question que des masses de contact à base d'alumine, et l'on sait que cet oxyde peut être remplacé par de la thorine ou de la magnésie, par exemple, mais là encore, ces composés sont susceptibles de s'unir au nickel soit sous forme de composés chimiques, soit sous forme de cristaux mixtes.

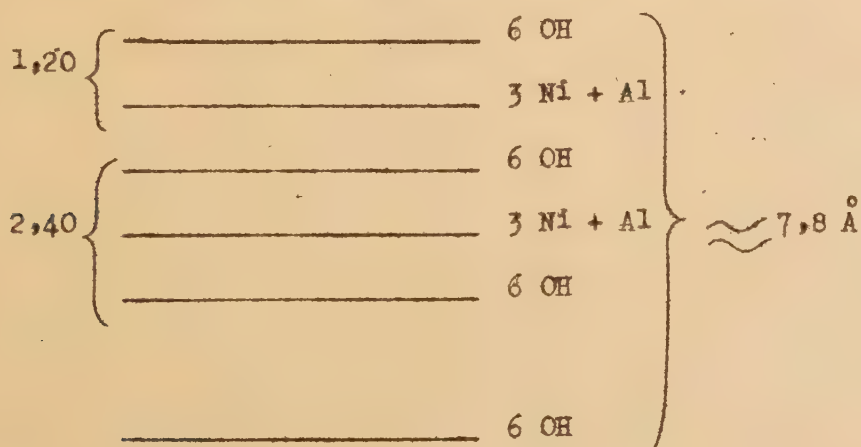
Il résulte des expériences de Visser sur les catalyseurs nickel-kieselguhr, de Craxford sur les catalyseurs cobalt-thorine-kieselguhr, et de nous-mêmes sur les catalyseurs nickel-alumine-manganèse-kieselguhr comme sur l'aluminate de nickel, qu'une masse de contact n'agit favorablement sur la synthèse Fischer que si le métal "actif" se trouve initialement combiné. Cela doit s'expliquer par le fait que le métal libéré après réduction se trouve sous une forme particulière nécessaire à la manifestation de l'activité catalytique désirée.

L'activité catalytique de l'aluminate de nickel que nous venons de déceler, fait de ce composé une masse de contact Fischer relativement simple et de préparation aisément reproductible. C'est là un catalyseur de choix pour l'étude des causes de l'activité catalytique que nous allons aborder maintenant avec le secours des méthodes cristallographiques.

Etude de l'aluminate de nickel par diffraction des rayons X -

Dans la première partie de notre travail, nous avons été amenés à faire le diagramme de diffraction d'un aluminate de nickel. Celui-ci est représenté par la photographie 1 de la figure 14. Ce composé a été particulièrement bien étudié par Madame Longuet-Escard au point de vue cristallographique, et nous devons rappeler les résultats obtenus par cet auteur.

L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X selon la méthode de Debye-Scherrer et sous diverses incidences, a permis à Madame Longuet-Escard de donner, de l'aluminate, la représentation suivante :



Ce composé forme des feuillets qui s'empilent les uns sur les autres, des couches d'ions métalliques alternant avec des couches d'hydroxyles, et celles-ci étant séparées par des distances sensiblement égales. Dans cet arrangement structural l'aluminium se substitue à un certain nombre d'ions nickel et son rôle pourrait être de stabiliser ce mode d'empilement dans lequel les couches d'ions métalliques ne sont séparées que par des distances de l'ordre de $2,40 \text{ \AA}$ au lieu de $4,60$ dans le cas de l'hydroxyde de nickel normal.

A la suite de cette étude, nous avons voulu poursuivre ce travail sur des aluminates diversement traités à la lumière des résultats d'ordre chimique que nous avons précédemment obtenus.

Nous ne reviendrons pas sur le fait que la raie centrale, observable sur notre photographie, disparaît lorsque l'aluminate est précipité en présence de kieselguhr, et que nous avons expliqué dans la première partie de notre travail.

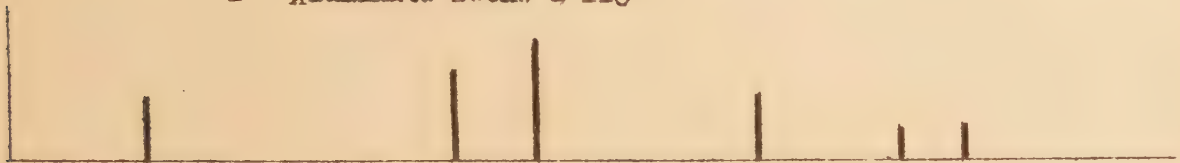
Le premier diagramme que nous avons étudié a été obtenu avec un aluminate maintenu pendant 12 h. à 450°C dans un courant d'azote. Les raies obtenues, dont les principales sont reproduites dans le graphique 2 de la figure 13, sont toutes larges et floues. Elles se rapportent à deux individualités distinctes : l'aluminate de nickel et l'oxyde de nickel.

Si l'on porte l'aluminate à 850°C pendant 12 h. on obtient le diagramme représenté par le graphique 3 de la figure 13 et la photographie 4 de la figure 14. Les raies de l'aluminate qui subsistaient en partie à 450° ont ici totalement disparu. On retrouve les raies de l'oxyde de nickel précédemment observées, toujours larges et floues. De nouvelles raies plus fines sont apparues. Celles-ci correspondent à une structure cubique et sont certainement dues à la formation d'une certaine quantité de spinelle Al_2O_3 , NiO.

Si l'on compare ces deux premiers diagrammes à celui d'un oxyde de nickel obtenu par deshydratation de l'hydroxyde à 450°C (graphique 4, figure 13 et photographie 3, figure 14), on remarque la largeur anormale des raies de l'oxyde provenant de la décomposition de l'aluminate, même après un chauffage à 850° qui devrait, normalement, parfaire la cristallisation, donc affiner les raies de diffraction. Ceci est l'indice d'un défaut de cristallisation sur lequel nous reviendrons plus loin. Remarquons que le diagramme obtenu avec le mélange synthétiquement inactif, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{NiO}$, révèle, après chauffage à 850°C (graphique 5) le diagramme normal de l'oxyde de nickel avec des raies fines.



1 - Aluminate séché à 110°



2 - Aluminate chauffé à 450° sous azote



3 - Aluminate chauffé à 850° sous azote



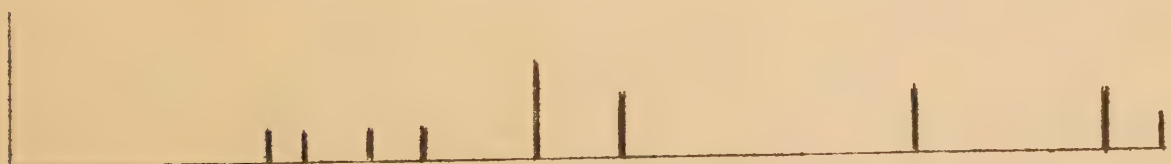
4 - Oxyde de nickel



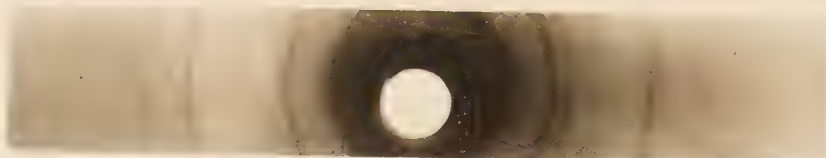
6 - Aluminate réduit



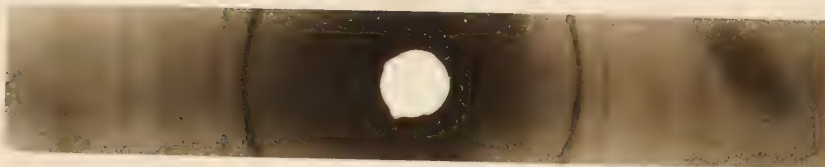
5 - Mélange alumine-oxyde de nickel chauffé à 850°



7 - Mélange alumine-oxyde de nickel réduit



Phot. 1



Phot. 2



Phot. 3



Phot. 4

Figure 14.

Nous avons ensuite soumis à la diffraction des rayons X l'aluminate de nickel réduit selon les conditions habituelles qui précèdent la synthèse, et nous avons obtenu le diagramme 6 de la figure 13, photographie 2 de la figure 14. Les raies obtenues sont celles du nickel métallique. La réduction du mélange alumine-nickel conduit au même diagramme (graphique 7), mais on observe également les raies centrales de l'alumine γ .

La comparaison de ces deux diagrammes est extrêmement intéressante car il existe entre les deux de très nettes différences. Dans le cas de l'aluminate réduit, catalytiquement actif, les raies du nickel sont larges et floues alors que dans le mélange inactif alumine-oxyde de nickel, elles sont fines et présentent l'aspect normal.

De plus, on remarque que la raie centrale du diagramme de l'aluminate réduit, qui correspond au plan III, présente une intensité anormalement forte par rapport à celle de la raie correspondante du mélange. En effet, le rapport des intensités des deux premières raies du nickel est de $5/2$ dans l'aluminate réduit au lieu de $3/2$ seulement dans le cas du mélange.

L'examen de cette série de diagrammes impose les conclusions suivantes. Tout d'abord, et contrairement à une opinion généralement admise, un catalyseur peut être actif en synthèse même si, dans son diagramme, apparaissent les raies du métal réduit. En effet, dans le cas du catalyseur complexe renfermant une forte proportion de kieselguhr, les raies du nickel ne peuvent être décelées dans le diagramme de diffraction mais, par contre, elles apparaissent d'une façon indiscutable dans le cas de l'aluminate qui, comme nous l'avons montré, est une excellente masse de contact. Cependant, les raies observées sont larges et floues et, lorsqu'elles sont normalement fines, on n'observe aucune activité (cas du mélange alumine-oxyde de nickel). L'activité n'est donc pas liée à la présence des raies du métal, mais à leur aspect, lequel est lié à la structure. En effet, l'aspect anormal du diagramme de l'aluminate de nickel réduit, le flou et la largeur des raies, impliquent une structure particulière, discontinue. Cette discontinuité est due au fait que le nickel se trouve dispersé en "petits domaines organisés", c'est à dire qu'il n'est bien cristallisé que dans des domaines très limités dans l'espace, domaines séparés soit par des lacunes, soit par d'autres individualités.

D'autre part, nous avons vu que la raie correspondant au plan III du nickel présente une intensité anormalement forte dans le cas du catalyseur actif. Cela est l'indice d'une structure particulière, probablement feuilletée, Correns et Engelhardt (⁶²) ayant remarqué un phénomène analogue, pour le même plan,

lorsque certains minerais de fer forment des feuillets au lieu de cristalliser en aiguilles selon leur forme habituelle. Cette structure particulière est vraisemblablement due au fait que le métal étant primitivement enserré dans le réseau lamellaire de l'aluminate se "souvient" de son origine. Ce phénomène de souvenir n'est d'ailleurs pas unique, il a déjà été signalé par Natta (⁶³) à propos de l'oxyde de zinc comme catalyseur de la synthèse de l'alcool méthylique, et Prettre (⁶⁰) en a récemment souligné l'importance.

Par plus d'un aspect, ces expériences constituent une confirmation aux remarquables travaux de Balandin d'une part, de Beeck et ses collaborateurs d'autre part, et à l'interprétation qu'en a donnée Mathieu (⁶¹). Elles apportent également quelques clartés sur les causes de l'activité catalytique. Rappelons que Beeck, Smith et Wheeler ont montré l'importance du paramètre cristallin en réalisant certaines hydrogénations catalytiques sur des films métalliques orientés. Ces travaux, à la suite de ceux de Taylor, précisèrent la nature des centres actifs qui seraient constitués, dans le cas des catalyseurs complexes, par les pointes de la surface où émergent les faces cristallines actives.

Pour Mathieu, les films orientés de Beeck seraient formés de petites lamelles plates dont l'existence serait liée au fait que les cristallites élémentaires présentent une dissymétrie plus ou moins accusée. Lors du dépôt de tels films, ces lamelles se déposeraient l'une à côté de l'autre créant ainsi une structure lacunaire assimilable à celle d'un cristal unique formé d'éléments "mosaïques" séparés par de grands intervalles. L'activité serait alors due à la présence de certains plans cristallins particulièrement développés, et à celle de lacunes permettant aux gaz l'accès des plages actives.

Or, lorsque nous préparons un catalyseur Fischer et, plus particulièrement un aluminate de nickel dont nous avons montré l'activité catalytique, nous formons un composé lamellaire qui se dépose sous forme d'empilements de feuillets que nous pouvons comparer aux lamelles métalliques des films de Beeck. Nous avons montré que lors du chauffage réducteur de ce composé, l'oxyde, puis le nickel métallique ne forment pas de cristaux compacts mais de petits éléments organisés, comparables aux éléments mosaïques, séparés soit par des lacunes dues au départ d'éléments volatils et d'oxygène, soit par des groupements Al_2O_3 . D'autre part, l'intensité anormale de la raie III que nous avons mise en évidence dans le diagramme du nickel actif en synthèse Fischer, semblerait indiquer, d'après les considérations précédemment exposées, que le nickel réduit a conservé une structure particulière qui peut être voisine de celle de l'aluminate dont il est issu.

Il y a donc une analogie indiscutable entre les films de Beeck constitués par du nickel pur doué de propriétés hydrogénantes, et l'aluminate de nickel, catalyseur de la synthèse Fischer. Cela nous permet de généraliser la théorie de Beeck sur l'activité catalytique à la différence que, dans le cas de l'aluminate, les plages actives sont susceptibles de réaliser, outre l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, la polymérisation des radicaux hydrocarbonés. Cette activité supplémentaire peut être attribuée, selon les idées de Beeck, Balandin et Craxford, à des paramètres cristallins particuliers, à des "concentrations de plages actives" particulières, ou, peut-être, à une action polymérisante des groupes Al_2O_3 s'ajoutant à l'action hydrogénante du nickel.

Dans cette hypothèse, on peut penser au mécanisme catalytique suivant: formation, catalysée par certain plan du nickel, de radicaux CH_3 , CH_2 , CH , C , par hydrogénation de l'oxyde de carbone; polymérisation des radicaux adsorbés sous l'influence de l'alumine, et désorption de chaînes aliphatiques plus ou moins longues.

L'action polymérisante de l'alumine peut tenir à sa nature même, (l'alumine est un catalyseur de polymérisation) ou au fait qu'il stabilise le nickel dans des positions, et avec des intervalles tels que ce métal présente cette activité particulière en plus de celle, hydrogénante, que présentent généralement certains de ses plans.

Il a toujours été remarqué que la longueur des chaînes aliphatiques croît tout au long de la durée de fonctionnement du catalyseur. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'il y a un frittage plus ou moins poussé du nickel, particulièrement lorsque ses cristallites ne sont séparées que par des lacunes, ce qui diminuerait l'activité hydrogénante sans que soit modifiée l'activité polymérisante, qu'elle soit due aux groupes Al_2O_3 ou au nickel dispersé par ces groupes. Le catalyseur devenant relativement plus polymérisant, la synthèse évoluerait vers la formation de chaînes aliphatiques de plus en plus longues. Ce phénomène expliquerait, en outre, l'influence du rapport A/B sur le rendement en hydrocarbures condensables.

D'autre part, l'étude de l'aluminate de nickel en tant que catalyseur, nous permet de tirer d'utiles enseignements sur le rôle des promoteurs. En effet, l'alumine est ici l'agent promoteur, et il semble agir de deux façons distinctes. Tout d'abord, il fait entrer le métal actif dans un composé qui présente une structure feuilletée et renfermant un assez grand nombre de molécules d'eau. Nous avons vu l'importance de la formation de feuillets sur l'état cristallin du nickel li-

libéré par la réduction, mais il faut ajouter que cette structure feuilletée d'un composé hydraté permet, par deshydratation partielle, de créer une structure poreuse dont les cavités sont d'autant plus nombreuses ou étendues que le degré d'hydratation est plus grand au départ. D'autre part, si l'hydroxyde de nickel présente également une structure feuilletée, nous avons vu que, même en présence d'alumine non combinée, l'oxyde de nickel, puis le nickel résultant du traitement thermique réducteur, se frittent aisément dans les conditions classiques d'élaboration des catalyseurs Fischer, et l'on obtient une masse inactive. L'alumine ne joue donc ici un rôle important qu'à l'état combiné.

De plus, dans ce cas particulier comme dans celui de la formation d'hydrosilicate, les méthodes de réduction habituellement employées laissent subsister, dans le catalyseur, une quantité plus ou moins importante de nickel non réduit. Par conséquent, tout au long de la synthèse une réduction très lente se poursuit libérant ainsi de nouvelles plages actives qui viennent remplacer celles ayant perdu leur activité. Cette réduction serait rendue possible, à la température de la synthèse, par la présence de composés plus réducteurs que l'hydrogène et, particulièrement, par celle de l'oxyde de carbone.

Ces observations sur les modes d'intervention de l'alumine montrent que le terme de promoteur mérite d'être précisé.

En effet, Emmett a démontré que les promoteurs ont une action dispersante, identique à celle du support, mais se manifestant à une échelle beaucoup plus réduite. Cette action se traduit d'une part, par l'augmentation de la surface accessible aux réactifs et d'autre part, par une résistance plus ou moins grande au sintering. Parmi ces promoteurs stabilisants et dispersants, on peut citer l'alumine dans le cas des catalyseurs au fer et la magnésie qui, dans les masses de contact au cobalt, forme des cristaux mixtes avec ce métal.

Mais nous avons vu que dans l'aluminate de nickel le rôle prépondérant joué par l'alumine est de donner au métal actif une structure particulière dont dépend l'activité Fischer. Il s'agit donc ici d'une action spéciale qu'il importe de différencier de celle habituellement reconnue aux promoteurs. Nous proposerons donc le terme de promoteur structural, par opposition à celui de promoteur dispersant ou stabilisant, pour désigner les composés susceptibles de conférer aux catalyseurs une structure et une texture particulières.

Ainsi se vérifie l'idée émise récemment par Mathieu ⁽⁶¹⁾, et selon laquelle "les préparations de catalyseurs par les voies classiques de la chimie ne font que chercher à réaliser, d'une manière tout à fait inconsciente, des

textures et des structures cristallines ressemblant à celles des couches métalliques orientées de Beeck, Smith et Wheeler".

Le présent travail peut, dans une certaine mesure, être considéré comme un exemple des méthodes à employer pour passer des procédés classiques purement empiriques de préparation des masses de contact, à une technique "consciente" de réalisation d'une structure favorable.

Lors d'une discussion récente sur ces problèmes (⁶⁴) la question s'était posée de savoir dans quelle mesure l'activité catalytique pouvait être attribuée à certains composés ou certaines phases présentes dans une masse de contact. De sérieuses réserves avaient été formulées à ce sujet, et il avait paru prudent de relier les études d'identification de constituants aux seuls problèmes pratiques de stabilité physique et de résistance à la fatigue des catalyseurs.

En mettant en évidence l'activité catalytique de l'aluminate de nickel partiellement réduit, et son analogie structurale avec les films de Beeck, nous pensons avoir montré clairement que l'état de combinaison des constituants d'une masse de contact et la structure de ces combinaisons, sont déterminantes dans l'apparition d'une structure active au terme de l'élaboration. Il en résulte qu'une connaissance exacte des composés, à chaque étape de la préparation des catalyseurs, est la condition nécessaire à l'obtention d'une surface possédant l'activité catalytique désirée.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre mémoire, nous avons mis au point une méthode de séparation et de dosages des différentes individualités susceptibles de se former au cours de l'élaboration de nos catalyseurs. Dans les masses de contact nickel-alumine-manganèse-kieselguhr, nous avons pu déceler la présence d'hydroxyde et d'oxyde de nickel, de carbonates basiques, d'hydroaluminates et d'hydrosilicates de nickel, et doser ces combinaisons.

Nous avons ensuite étudié l'influence de différents facteurs sur la formation et l'évolution de ces composés au sein de la masse catalytique. Nous avons ainsi remarqué que la teneur en hydrosilicate dépendait de l'efficacité du lavage et des traitements de purification du kieselguhr. L'influence du lavage s'explique par le fait que la silice se combine de préférence aux ions alcalins. Cette silice dite "réactive" provient du kieselguhr, et les traitements subis par le support qui favorisent sa formation (traitements acides) ou qui l'éliminent (traitements par une solution de carbonate de soude) déterminent la teneur finale des catalyseurs en silicate de nickel.

La composition chimique des masses de contact dépend également du mode de chauffage utilisé lors du traitement thermique réducteur. C'est ainsi qu'un recuit de 48 h. à 220° dans un courant d'azote, entraîne une forte diminution de la teneur en silicate et même, dans la plupart des cas, empêche totalement la formation de ce composé.

Afin d'expliquer ce phénomène, nous avons eu recours à l'analyse thermique différentielle. Cette méthode, en confirmant nos résultats analytiques, nous a permis de constater que la silice ne pouvait se combiner qu'à l'hydroxyde de nickel. Ce fait permet de donner, aux recettes empiriques utilisées pour la préparation des catalyseurs, une justification scientifique. En effet, les carbonates alcalins, à l'exclusion des bases, sont recommandés pour effectuer la précipitation des masses de contact. Dans ces conditions, il se forme des carbonates basiques qui, au cours du traitement thermique réducteur, se décomposent en oxyde de nickel anhydre non combinable, puis en nickel réduit.

L'influence du pH de précipitation est également expliquée par le fait que, de sa valeur, dépendent les proportions relatives de nickel, sous forme de carbonates basiques et d'hydroxyde. Or, soumis à un chauffage prolongé à 220°, ce dernier composé se deshydrate entièrement, et ne peut donc, à une température légè-

rement supérieure, se combiner à la silice.

Enfin, l'étude de nos catalyseurs par diffraction des rayons X nous a permis de confirmer les résultats analytiques précédents, et de mettre en évidence le rôle dispersant du kieselguhr. L'aluminate de nickel, constituant principal de nos masses de contact, présente une structure feuilletée. Sans support, les feuillets s'empilent les uns sur les autres; en présence du kieselguhr ils se répartissent d'une façon désordonnée sur les carapaces des diatomées, ce qui augmente la surface accessible aux réactifs.

Il est bien connu de tous les expérimentateurs que l'activité catalytique dépend essentiellement du mode de préparation des catalyseurs. Or, nous venons de voir que les conditions d'élaboration agissent profondément sur la composition chimique. Il devenait donc nécessaire d'étudier directement l'influence de la composition chimique des masses de contact sur leur activité en synthèse.

La dernière partie de notre mémoire est relative à l'essai en synthèse de catalyseurs possédant des compositions chimiques aussi différentes que possible. Ces expériences ont permis de caractériser deux sortes d'activité : une activité hydrogénante liée à la teneur en hydrosilicate, et une activité polymérisante qui dépend étroitement du rapport A/B du nickel non combiné au nickel se trouvant sous forme d'aluminate. Ainsi, l'influence des conditions de préparation des catalyseurs se trouve reliée à leur activité par la formation et l'évolution de divers composés chimiques. Il est donc maintenant possible de préparer des masses de contact d'une façon reproductible, de suivre leur évolution et, dans une certaine limite, prévoir et modifier leur activité dans le sens désiré.

L'influence du rapport A/B souligne l'importance de l'aluminate de nickel. Il était alors intéressant d'entreprendre l'étude de ce composé seul. Les essais de synthèse Fischer avec l'hydroaluminate de nickel comme catalyseur, nous a permis de mettre en évidence l'excellente activité de ce composé. Nous avons donc découvert une masse de contact simple et pouvant particulièrement bien se prêter à l'étude des causes de l'activité.

L'interprétation des diagrammes Debye-Scherrer obtenus avec des échantillons d'aluminate de nickel soumis à différents traitements thermiques réducteurs ou non, nous a conduit à admettre une certaine analogie entre ce catalyseur, actif en synthèse Fischer, et les films de nickel pur de Balandin et de Beeck, susceptibles de réaliser certaines hydrogénations et les échanges isotopiques. Cette analogie nous permet de généraliser la théorie de Beeck et de mettre en évidence l'influence prépondérante de la structure et de la texture de la masse de contact sur l'obtention d'une surface dotée d'une activité catalytique donnée.

Nous avons donné un schéma du mécanisme catalytique qui rend compte de l'activité hydrogénante du nickel et de l'activité polymérisante qui, dans les catalyseurs Fischer, s'ajoute à la précédente. Ce mécanisme explique également l'influence du rapport A/B et la formation de chaînes aliphatiques de plus en plus longues au cours de la synthèse.

Le rôle de l'alumine dans l'hydroaluminate de nickel nous a conduit à préciser l'action des promoteurs. Nous proposons de distinguer les promoteurs dispersants et stabilisants des promoteurs structuraux qui donnent aux masses de contact la structure particulière qui leur confère une activité catalytique donnée.

Nous espérons avoir ainsi clairement montré, comment la mise en oeuvre de quelques techniques classiques de chimie minérale, permet aisément de substituer aux procédés empiriques très longtemps considérés comme seuls capables de former des masses de contact, des méthodes d'élaboration dont les effets sur la composition, la structure et la texture de ces masses sont facilement suivis durant tout le cours de la préparation. Comme il fallait s'y attendre, il est alors facile de relier l'activité catalytique aux propriétés structurales et texturales du catalyseur finalement obtenu. Sur la base de ces connaissances, l'action catalytique elle-même devient moins obscure, et si les interprétations proposées plus haut pour la synthèse Fischer demandent de nombreuses confirmations, et sans doute aussi des modifications, elles constituent une tentative pour établir entre l'activité catalytique et les paramètres structuraux du catalyseur, une relation qui n'avait jusqu'ici pu être établie pour des masses de contact complexes comme celles de la synthèse Fischer.

Bibliographie

- (1) Sabatier et Senderens, C.R., 124, 1350, 1897; 134, 514, 1902.
- (2) Fischer et Tropsch, Brennst. Chem., 4, 276, 1923.
- (3) Fischer, Ber., 59, 830, 1926.
- (4) Fischer et Pichler, Ber., 59, 832, 1926.
- (5) Fischer, Brennst. Chem. 11, 489, 1930; 12, 255, 1931; 14, 47, 64, 86, 1933.
- (6) Heyrovsky, Chem. Listy. 16, 256, 1922.
- (7) H.S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 53, 578, 1931.
- (8) H.S. Taylor et collaborateurs. J. Am. Chem. Soc., 58, 1795, 1936 et 61, 503, 1939.
- (9) Prettre et Goepfert, C.R., 224, 681 et 737, 1947.
- (10) Prettre, Eichner et Perrin, C.R., 224, 278, 1947.
- (11) Prettre, Rev. Inst. Petr. et Ann. Comb. Liqu., 2, 131 et 195, 1947.
- (12) Brunauer, Emmett et Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
- (13) Brunauer et Emmett, J. Am. Chem. Soc., 57, 1754, 1935 et 59, 1553, 1937.
- (14) Anderson, Hall, Hawlett et Seligman, J. Am. Chem. Soc., 69, 3114, 1947 et
Ind. Eng. Chem., 40, 2347, 1948.
- (15) Troesch, C.R., 228, 1013 et 1126, 1949.
- (16) Hedvall, Z. Phys. Chem. B 27, 196, 1934.
- (17) Michel et Bernier, Bull. Soc. Chim. Fr., 15, 1073, 1948.
- (18) Antheaume, Thèse - Lille - 1934.
- (19) Chaudron, Michel et Le Clerc - A paraître J. Chim. Phys. 1950.
- (20) Roberts - Nature, 135, 1037, 1935.
- (21) Hofer, Piebles et Dieter - J. Ann. Chem. Soc., 68, 1953, 1946.
- (22) De Lange et Visser, De Ingenieur, 58, 24, 1946.
- (23) Anderson, Cartney, Hall et Hofer, Ind. Eng. Chem. 39, 1618, 1947.
- (24) Pernoux, C.R., 228, 1646, 1949.
- (25) Perrin, C.R., 227, 476, 1948.
- (26) Longuet-Elcard, C.R., 226, 579, 1948.
- (27) Guichard, Bull. Soc. Chim. Fr., 37, 62, 1925.
- (28) Sabatier, Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 1261, 1939.
- (29) Balandin, Z. Phys. Chem. B2, 289, 1929.
- (30) Okamoto et Horiuti, Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Research. Tokio, 29, 233, 1936.

- (31) Coppi, Phys. Rev., 55, 673, 1939.
- (32) Beeck et Wheeler, Phys. Rev. 55, 601, 1939.
- (33) Twigg et Rideal, Trans. Far. Soc., 36, 533, 1940.
- (34) Balandin et Eidus, C.R. Acad. Sc. U.R.S.S., 49, 655, 1945.
- (35) Taylor et coll., J. Am. Chem. Soc., 58, 1795, 1936 et 61, 503, 1939.
- (36) Goepfert, Thèse, Lyon, 1947.
- (37) Perrin, C.R., 223, 342, 1947.
- (38) Craxford, Fuel in sc. and Pract. XXVI, 119, 1947.
- (39) Teichner, C.R., 227, 478, 1948.
- (40) Strese et Hofmann, Z. Anorg. allgem. Chem., 247, 65, 1941.
- (41) Faltknecht et Berger, Helv. Chim. Acta., 25, 1543, 1942.
- (42) Craxford, Trans. Far. Soc., XXXV, 946, 1939.
Rideal et Craxford, J. Chem. Soc., 1604, 1939.
Craxford, Trans. Far. Soc., XLII, 576, 1946.
- (43) Longuet-Escard, C.R., 225, 869, 1947.
- (44) Perrin, Thèse, Lyon, 1949.
- (45) Kummer, Witt et Emmett. J. Am. Chem. Soc., 70, 3632, 1948.
- (46) Troesch, J. Chim. Phys., 47, , 1950.
- (47) Michel et Bernier, Bull. Soc. Chim. Fr., 149, 1949.
- (48) Longuet-Escard, J. Chim. Phys., 47, , 1950.
- (49) Missinck, Trans. Far. Soc., 20, 560, 1925.
- (50) Glaeser, C.R., 222, 1179, 1946.
- (51) Teichner, C.R., 228, 1644, 1949.
- (52) Forestier et coll., C.R., 208, 1729, 1939 et 223, 575, 1946.
- (53) Perrin - A paraître, J. Chim. Phys., 1950.
- (54) Holgersson, Lunds Univ. Arskrift N.F. Avn., 2, 27, 1927.
- (55) Caillère et Henin, C.R., 226, 580, 1948.
- (56) Forestier et Longuet-Escard, C.R., 208, 1729, 1939.
- (57) Teichner, Bull. Soc. Chim. , 1950.
- (58) Wills, Hofer et Anderson, J. Am. Chem. Soc., 70, 799, 1948.
- (59) Le Bouffant, Communication personnelle.
- (60) Prettre, J. Chim. Phys., 47, 99, 1950.

- (61) Mathieu, J.Chim.Phys., 47,2,1950.
- (62) Correns et Engelhardt, Nachrichten Akd. Wiss. Gött.Math.Phys.2,133,1941.
- (63) Natta et Rigamonti, Chimica e Industria, 18,623,1936.
- (64) Intervention de Taylor et de Visser au colloque international de Lyon sur l'adsorption et la cinétique hétérogène, J.Chim.Phys.,47,309,1950.

TABLE des MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>Introduction</u>	
Historique de la préparation des catalyseurs Fischer	9
Catalyseurs divers	11
Méthodes d'étude des catalyseurs	12
Historique de l'étude de la constitution et du mode d'action	14
Etudes et hypothèses sur le mode d'action	17
<u>Première Partie</u>	
<u>Chapitre premier</u> - Etude chimique des catalyseurs	23
Préparation des catalyseurs	25
Méthode de séparation des composés présents dans les catalyseurs	26
Dosage du nickel	28
Evolution de la composition chimique au cours de l'élaboration	30
<u>Chapitre deuxième</u> - Etude des catalyseurs par diffraction des rayons X.	35
<u>Chapitre troisième</u> - Influence de divers facteurs sur l'évolution chimique	39
Influence de l'alcalinité	39
Influence du support	44
Influence du préchauffage	46
<u>Chapitre quatrième</u> - Etude des catalyseurs par analyse thermique différentielle	48
<u>Deuxième Partie</u>	
<u>Chapitre cinquième</u> - Activité des catalyseurs en fonction de leur composition	55
Influence du préchauffage	59
<u>Chapitre sixième</u> - Etude de l'hydroaluminate de nickel	63
Etude chimique	64
Activité catalytique	67

Etude par diffraction des rayons X	69
Essai d'interprétation du mécanisme catalytique	75
Conclusions	79
Bibliographie	83



DEUXIEME THESE

Propositions données par la faculté :

LA THEORIE ELECTRONIQUE DES ACIDES ET DES BASES

Vu :

Les Membres du Jury :

M. PRETTE

H. PARIS

J. BENARD

J. COLONGE

Vu et approuvé :

Le doyen de la faculté des Sciences .

R. DOUIN.

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le Mai 1950

Le Recteur :

A. ALLIX
